

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Química Industrial**



**TESIS DOCTORAL**

**Elaboración y conservación al estado congelado de pastas de  
jurel (*trachurus trachurus* L.)**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Francisco Jiménez Colmenero**

**Madrid, 2015**

Francisco Jiménez Colmenero

TP  
1980  
047



x-53-044286-7

ELABORACION Y CONSERVACION AL ESTADO  
CONGELADO DE PASTAS DE JUREL  
(Trachurus trachurus L.)



ARCHIVO

Departamento de Química Industrial  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1980

© Francisco Jiménez Colmenero  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1980  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-10657-1980



BIBLIOTECA

Autor:

FRANCISCO JIMENEZ COLMENERO

**ELABORACION Y CONSERVACION AL ESTADO**  
**CONGELADO DE PASTAS DE JUREL**  
**(*Trachurus trachurus* L.)**

Director:

Julio Tijero Miquel

Profesor Agregado de Química Industrial

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Industrial

Año 1979



## RECONOCIMIENTO

La presente investigación se realizó en el Instituto del Frío perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, bajo la dirección del Investigador Científico Sr. D. Antonio Moral Rama y del Profesor Agregado Dr. D. Julio Tijero Miquel, a quienes expreso aquí mi más sincero agradecimiento por la ayuda y orientaciones recibidas durante su realización.

Quiero agradecer también al Dr. D. Félix Sanz Sánchez, Catedrático de Farmacología y Toxicología de la Facultad de Veterinaria de Madrid y al Dr. D. Eugenio García Matamoros, Profesor de Investigación del Instituto del Frío, por la gran ayuda prestada en el intercambio de ideas y por los consejos recibidos.

Al Departamento de Química Industrial de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense por su colaboración en la realización de este trabajo, a la Dirección General de Pesca Marítima, a la Escuela de Náutica, al personal del B.O. "Cornide de Saavedra" y a la empresa "Pescanova" por la ayuda prestada durante la captura y preparación de las muestras.

A todos los compañeros de la U.E.I. de Tecnología del Tratamiento y Conservación por el Frío de Productos de Origen Animal por toda la ayuda prestada, así como a todas las personas que de una manera u otra han contribuido a la realización de esta tesis.

## INDICE

# I N D I C E =====

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUCCION . . . . .	1
2. PASTAS DE PESCADO. . . . .	7
2.1 COMPOSICION DE LAS PASTAS. . . . .	11
2.1.1 Agua . . . . .	12
2.1.2 Compuestos nitrogenados. . . . .	17
2.1.2.1 Compuestos nitrogenados proteicos. . . . .	18
2.1.2.1.1 Proteínas sarcoplasmáticas . . . . .	18
2.1.2.1.2 Proteínas estructurales. . . . .	18
2.1.2.1.3 Proteínas insolubles . . . . .	22
2.1.2.2 Nitrógeno proteico . . . . .	22
2.1.3 Lípidos. . . . .	23
2.1.4 Hidratos de carbono. . . . .	28
2.1.5 Compuestos inorgánicos . . . . .	29
3. PROCEDIMIENTOS INDUSTRIALES DE ELABORACION DE PASTAS . .	31
3.1 TRATAMIENTOS PREVIOS . . . . .	32
3.1.1 Lavado . . . . .	32
3.1.2 Descabezado y eviscerado . . . . .	33
3.1.3 Lavado del pescado descabezado y eviscerado. . .	34



iii.-

	<u>Pág.</u>
3.1.4 Fileteado y desollado . . . . .	35
3.2 OBTENCION DE PASTAS . . . . .	37
3.2.1 Máquinas separadoras de carne . . . . .	37
3.2.2 Picadoras . . . . .	43
3.3 TRATAMIENTOS POSTERIORES. . . . .	44
3.3.1 Lavado y escurrido de las pastas. . . . .	44
3.3.2 Colado por extrusión. . . . .	48
3.3.3 Incorporación de aditivos . . . . .	48
3.4 COMERCIALIZACION DE LAS PASTAS. . . . .	49
4. ALTERACIONES DE LAS PASTAS DURANTE LA CONGELACION Y CON- SERVACION AL ESTADO CONGELADO . . . . .	51
4.1 CAMBIOS EN LAS CARACTERISTICAS DE LAS PROTEINAS . . .	52
4.1.1 Factores que causan modificaciones en las propie- dades de las proteínas. . . . .	58
4.1.1.1 Temperatura . . . . .	58
4.1.1.2 Deshidratación parcial. . . . .	59
4.1.1.3 Sales inorgánicas . . . . .	60
4.1.1.4 Los lípidos y sus productos de oxidación. .	60
4.1.1.4.1 Acción de los ácidos grasos libres (FFA) sobre las proteínas . . . . .	60
4.1.1.4.2 Acción de los lípidos oxidados so- bre las proteínas . . . . .	64

v.-

Pág.

4.1.1.1.5 Formaldehído . . . . .	74
4.2 ENRANCIAMIENTO DE LIPIDOS. . . . .	74
4.2.1 Autooxidación. . . . .	76
4.2.1.1 Iniciación primaria. . . . .	79
4.2.1.2 Oxidación de los ácidos grasos . . . . .	87
4.2.1.3 Descomposición de los hidroperóxidos . . . . .	91
4.2.1.4 Factores que influyen sobre la autooxida- ción de los lípidos. . . . .	100
4.2.1.4.1 Proteínas y aminoácidos. . . . .	101
4.2.1.4.2 Metales. . . . .	104
4.2.1.4.3 Agua . . . . .	106
5. ADITIVOS PROTECTORES FRENTE A LAS ALTERACIONES . . . . .	108
5.1 PROTECTORES PROTEICOS. . . . .	108
5.2 LIGANTES DE AGUA . . . . .	109
5.3 PROTECTORES LIPIDICOS. . . . .	111
6. PARTE EXPERIMENTAL . . . . .	118
6.1 TOMA DE MUESTRAS . . . . .	119
6.1.1 Captura del pescado. . . . .	119
6.1.2 Especie utilizada. . . . .	119
6.2 SISTEMAS DE OBTENCION DE PASTAS. . . . .	120
6.3 MEDIOS DE PROTECCION DE LAS PASTAS . . . . .	120

vi.-

	Pág.
6.3.1 Protectores proteicos . . . . .	121
6.3.2 Ligantes de agua. . . . .	122
6.3.3 Protectores lipídicos . . . . .	123
6.3.4 Estudio de las mezclas empleadas. . . . .	124
6.3.5 Envasado de las pastas. . . . .	126
6.4 <u>INSTALACIONES FRIGORÍFICAS Y EQUIPOS ACCESORIOS</u>	
EMPLEADOS . . . . .	127
6.5 <u>PREPARACION Y CONSERVACION DE LAS PASTAS.</u> . . . .	130
6.5.1 Obtención de las pastas . . . . .	130
6.5.2 Preparación de las muestras . . . . .	132
6.5.3 Métodos de congelación. . . . .	133
6.5.4 Envasado de las muestras. . . . .	134
6.5.5 Conservación de las muestras. . . . .	134
6.6 <u>CONTROL DE CALIDAD.</u> . . . .	134
6.6.1 Análisis iniciales. . . . .	135
6.6.2 Análisis periódicos . . . . .	137
6.6.2.1 Análisis bioquímicos. . . . .	137
6.6.2.1.1 Medidas de pH . . . . .	137
6.6.2.1.2 Modificaciones en las característi- cas de las proteínas. . . . .	138
6.6.2.1.3 Determinación del enranciamiento. . .	139
6.6.2.2 Análisis organolépticos . . . . .	147
6.6.2.2.1 Parámetros texturométricos. . . . .	148

	<u>Pág.</u>
6.6.2.2.2 Apreciación de sabores . . . . .	149
7. RESULTADOS EXPERIMENTALES, INTERPRETACION Y DISCUSION. .	150
7.1 RENDIMIENTO EN PASTAS. . . . .	150
7.2 INDICES DE CALIDAD . . . . .	151
7.2.1 Análisis iniciales . . . . .	151
7.2.2 Análisis-periódicos. . . . .	153
7.2.2.1 Análisis bioquímicos . . . . .	153
7.2.2.1.1 Medidas de pH. . . . .	153
7.2.2.1.2 Modificaciones de las característi cas de las proteínas. Proteínas so lubles . . . . .	154
7.2.2.1.3 Determinación del enranciamiento .	160
7.2.2.2 Análisis organolépticos. . . . .	219
7.2.2.2.1 Parámetros texturométricos . . . .	219
7.2.2.2.2 Apreciación de sabores . . . . .	236
8. ESTUDIO ECONOMICO. . . . .	239
9. CONCLUSIONES . . . . .	243
10. BIBLIOGRAFIA . . . . .	246

## INTRODUCCION

## 1. INTRODUCCION

Dada la escasez actual de alimentos proteicos que padece la humanidad, se hace imprescindible, por una parte, aprovechar al máximo los recursos en explotación y, por otra, la habilitación de nuevas fuentes de alimentos. Dentro de este panorama una de las mayores fuentes que tiene el hombre a su alcance es el aprovechamiento de los productos obtenidos del mar, sobre todo de la pesca.

España cuenta con un sector pesquero muy importante ya que posee cerca de 17.000 buques y una población activa de aproximadamente 150.000 personas, capturando anualmente, alrededor de 1.400.000 toneladas. La evolución de la producción pesquera desde 1970 a 1977 está descrita en la Tabla 1.1. Por otra parte, el consumo anual de productos pesqueros es de unos 23 kilogramos por persona, lo que subraya la importancia de las proteínas de origen marino en la dieta de los españoles.

Tradicionalmente, el régimen de pesca ha estado presidido por el principio de la libertad de los mares cuya única limitación era el concepto de "mar territorial" que significaba la exclusividad del Estado. Este régimen se basaba en la inagotabilidad de los recursos vivos del mar debido a la falta de capacidad de capturas de las flotas artesanales de la mayoría de los países (1).

Durante los últimos años, se ha implantado el derecho de propiedad sobre los recursos pesqueros. Esto no ha sido sino el desenlace de un proceso iniciado en los años 60 como consecuencia del gran incremento

TABLA 1.1

Evolución de la producción pesquera de 1970 a 1977  
(Fuente: Dirección General de Pesca Marítima)

Años	Capturas totales en toneladas métricas	Valor de las capturas en miles de pesetas
1970	1.484.636,0	25.918.489,0
1971	1.586.034,5	34.181.465,3
1972	1.524.838,9	35.057.137,4
1973	1.488.347,0	42.734.347,9
1974	1.363.396,5	48.875.500,7
1975	1.386.944,1	56.721.175,2
1976	1.535.176,0	73.022.293,0
1977	1.379.360,0	87.101.638,0

en el volumen de capturas y el agotamiento de los recursos, derivado todo ello de una demanda mundial de pescado en continuo crecimiento (2).

La crisis energética, la ampliación, generalizada internacionalmente, de la jurisdicción exclusiva a efectos de pesca a 200 millas y la limitación del volumen de capturas, plantea graves problemas en España por ser un importante país pesquero pero sin recursos propios, los dos tercios de la pesca se capturan en aguas internacionales (3). La primera consecuencia aparecida es un exceso de capacidad de la flota pesquera, que crea dificultades de tipo laboral, aumenta las tasas de desempleo en el sector, incrementa el precio de los productos, etc.

La solución a estos problemas radica en la adaptación y reconversión de la actual capacidad productiva del sector pesquero convencional, en

el incremento de las biomásas capturables accesibles (1), y en la utilización óptima de las capturas actuales, como a continuación se detalla.

- La adaptación de la capacidad productiva del sector pesquero convencional a las nuevas circunstancias puede hacerse mediante una restructuración de la flota (mejorando la tecnología empleada en el tratamiento del pescado a bordo), de los puertos e instalaciones en tierra, laboral y en la industria auxiliar derivada con el fin de hacer más productivo el sector. Respecto a la capacidad productiva excedente se propugna su reconversión en un sector pesquero que considere la pesca como ganadería, sería la acuicultura o viveros de pesca.
- El incremento de biomásas pescables puede realizarse de varias maneras. El acceso a nuevos caladeros permite aumentar las capturas, esto requiere el establecimiento de acuerdos bilaterales al concentrarse el esfuerzo pesquero de España en aguas de otros países. Los cultivos marinos en zonas adecuadas permitirían, por una parte, emplear la mano de obra excedente en el sector y por otra, mejorar las capturas. España por sus características posee grandes posibilidades de desarrollar piscifactorías, llegando al mismo tiempo a un aprovechamiento más racional de sus costas.

Dentro de este punto, la FAO recomienda la explotación de los recursos no tradicionales: "Krill", especies bentónicas, pequeños peces mesopelágicos, etc. En general, todas aquellas especies de alto va-



lor nutritivo que por alguna característica especial, aspecto, tamaño, etc., no son aprovechadas hasta ahora, pese a su gran potencial de captura. Un medio de utilizar estas fuentes de riqueza es su transformación en "pastas".

La posibilidad de ampliación de las capturas se pone de manifiesto en la evaluación de los recursos del mar realizada por Otero (3), cifrada en una producción potencial de 20.000 millones de toneladas de fitófagos, especies que apenas son utilizadas por el hombre; de 4.000 millones de toneladas de carnívoros de primer grado de las cuales se vienen pescando anualmente entre 25 y 30 millones de toneladas, con destino fundamentalmente a la fabricación de harinas, mientras que el potencial de producción de las especies de las que el hombre se alimenta directamente en la actualidad se sitúa entre 70 y 200 millones de toneladas, que al ritmo actual de explotación se alcanzará antes de fin de siglo.

Concretamente, en el Mediterráneo la captura potencial de todas las pequeñas especies pelágicas se sitúa en un millón de toneladas por año, que representa un incremento del 40% sobre las capturas actuales, siendo susceptibles algunas especies de soportar aumentos en la explotación de 5 veces sin sufrir daño alguno (4).

- La utilización óptima de las capturas actuales, transcurriría por una doble vertiente: el aprovechamiento total de los pescados valorados comercialmente y de los capturados incidentalmente.

Una gran parte del pescado de alto valor comercial se destina actualmente a la obtención de filetes, con rendimientos del 30 al 35%. El aumento en los rendimientos que supone la transformación directa del pescado o de sus residuos de fileteado en pastas, puede alcanzar, según las especies, un 22%.

El aprovechamiento de las capturas incidentales, resultantes muchas veces de la imposibilidad de ejercer selectividad sobre los bancos de pesca accesibles, es un tema de gran interés. Hasta ahora, muchas de las especies no han sido utilizadas para el consumo humano, bien por tener un aspecto desagradable, bien por no emplearse tradicionalmente o por ser difíciles de procesar, (o por no poder ser conservadas suficientemente) etc., por lo que se arrojaban de nuevo al mar o se empleaban en la fabricación de harinas de pescado. Todos estos inconvenientes serían fácilmente superados mediante su transformación en "pastas", las cuales se podrían comercializar en forma de filetes, croquetas, empanadillas, albóndigas, hamburguesas, salchichas, embutidos, platos precocinados, etc.

De todo lo expuesto se pone de manifiesto el gran interés que tiene para nuestro país el desarrollo de una tecnología adecuada para la obtención y conservación de "pastas de pescado" que haga posible el empleo en la alimentación humana, prácticamente de todo tipo de pescado, en condiciones de rendimiento, calidad, aspecto y versatilidad inmejorables.

En orden a contribuir al mayor entendimiento y desarrollo de los proce

sos de producción y conservación de pastas, se ha considerado necesario determinar la influencia que ejercen sobre la carne de pescado picado las condiciones de elaboración y conservación.

En tal sentido se estudia el comportamiento de la pasta de jurel (*Trachurus trachurus* L.) durante la conservación al estado congelado, en función de las modificaciones sufridas al variar el método de obtención, así como el mejor mantenimiento de la calidad inicial por el aporte de aditivos, protectores proteicos, ligantes de agua, antioxidantes y envasado bajo ciertas atmósferas.

La especie elegida, jurel, pese a que posee un alto valor nutritivo se encuentra en la actualidad infravalorada comercialmente, dedicándose se gran parte de las capturas a la obtención de harinas de pescado. Su transformación en pastas destinadas al consumo humano, permitiría el aprovechamiento óptimo de esta especie.

PASTAS DE PESCADO

## 2. PASTAS DE PESCADO

La utilización óptima de las capturas actuales y de las biomasas disponibles, hasta ahora no utilizadas, supone el desarrollo de nuevos productos para el aprovechamiento total del pescado capturado. Entre los procedimientos que permiten mejorar el rendimiento de las capturas destaca su transformación en "pastas de pescado".

Se denomina pasta al producto procedente del músculo de una o varias especies de pescado sometido a picado, independientemente del método de obtención y con o sin aditivos.

El empleo de pastas de pescado presenta las siguientes ventajas:

- a) Permite incrementos en el rendimiento del pescado capturado. Actualmente una gran parte del pescado de alto valor comercial se destina a la obtención de filetes con lo que se consigue un rendimiento de 30 a 35% aproximadamente, quedando una parte de la carne adherida a la espina, por lo que no se utiliza directamente para el consumo humano. Estos residuos de fileteado pueden ser utilizados como materia prima para la obtención de pastas. La carne se obtiene por extrusión a partir de la que queda adherida a la piel, espinas, etc., por lo que los rendimientos totales pueden elevarse considerablemente, hasta un 22%, dependiendo de la especie utilizada, tamaño de la misma, maquinaria empleada y tipo de pasta que se desea obtener.

Las pastas obtenidas a partir de residuos del fileteado, suelen ser

de peor calidad que las obtenidas de filetes o de pescados enteros y presentan diferencias de coloración y textura, dependiendo de la zona del pescado de la que provengan. También plantean diferentes problemas en la conservación al estado congelado en función de las características especiales de los órganos utilizados en la fabricación de las pastas.

- b) Permite la utilización de especies que por no ser aceptadas por el público o por ser industrialmente difíciles de procesar debido a su forma o a su tamaño, pequeño o irregular, son depreciados, pero que son tan interesantes desde el punto de vista nutritivo como las que alcanzan un alto valor en el mercado.

Para la fabricación de este tipo de pasta se emplea, bien una sola especie de pescado, o bien varias, con el fin de mejorar sus propiedades nutritivas, organolépticas y texturales, obteniéndose una pasta de calidad superior a la de los pescados originales.

- c) Admite la incorporación de aditivos mezclados íntimamente con la pasta, lo que presumiblemente hará que su efectividad sea muy elevada. En general, el tratamiento de filetes o pescados enteros con aditivos es poco efectivo, ya que la superficie de contacto entre ambos es pequeña comparada con el volumen total del producto. En cambio, las pastas presentan tamaños de partícula muy pequeños y gran área de contacto que favorece la acción de estos tipos de compuestos.

Los aditivos incorporados a las pastas tienen tres funciones fundamen-

talmente:

- 1º) Como agentes estabilizadores, cuya misión es retardar o evitar ciertos tipos de degradaciones que se ven favorecidas con la transformación del pescado en pastas.
- 2º) Para mejorar las propiedades organolépticas de las pastas. Se le pueden añadir saborizantes, colorantes, etc., que hagan su consumo más agradable.
- 3º) Como agentes texturizantes, la incorporación de ciertos compuestos permite mantener o mejorar las propiedades reológicas de las pastas. Estas propiedades pueden controlarse también por el tamaño de partícula y contenido en humedad de las pastas (5).

Los problemas más significativos que han de tenerse en cuenta en la obtención y conservación de las pastas de pescado, son los relativos a la contaminación microbiana, desnaturalización proteica y enrancia-  
miento, que provocan modificaciones en la textura, sabor, olor y color de estos productos.

Como muchos otros productos, las pastas de pescado sufren un deterio-  
ro microbiano muy rápido si la temperatura de conservación no es ade-  
cuada al tiempo de conservación previsto. Inicialmente la carga micro  
biana es similar a la de la zona de pescado de la que proviene, pero du  
rante el proceso de fabricación ésta se distribuye por toda la masa au  
mentando por tanto la posibilidad de contaminación y deterioro de la  
pasta. Al estar más destruido el tejido, el contacto entre los microor

ganismos y los nutrientes es mayor al que mantienen en los filetes o en el pescado entero. La contaminación es más importante si las pastas se almacenan al estado refrigerado, ya que si la conservación es al estado congelado, en función de la temperatura puede incluso descender la carga microbiana.

Las pastas de pescado presentan una mayor desnaturalización proteica que los filetes o los pescados de donde provienen a igualdad de tiempo y de temperatura de conservación. Sin embargo, esta diferencia no es tan grande, e incluso se invierte, si la pasta lleva protectores proteicos (6).

El incremento de la relación superficie/volumen de la pasta hace posible que los lípidos reaccionen más fácilmente con el oxígeno del aire, produciéndose la autoxidación de manera más rápida. Asimismo, al romperse las estructuras musculares, sustancias tales como los grupos "hemo", metales, etc. que en el filete o en el pescado entero estarían más o menos bloqueados, pueden ponerse ahora en contacto íntimo con los lípidos. Mediante lavados pueden eliminarse gran parte de las sustancias prooxidantes existentes. Las pastas presentan la gran ventaja de que estabilizadores de los lípidos como son los antioxidantes, pueden actuar de una manera eficaz al acceder a localizaciones tales que en los filetes o en los pescados enteros no sería posible.

Dado el elevado número de operaciones que supone la transformación del pescado en pasta, es necesario controlar una serie de factores tales como posibles contaminaciones, variaciones en la temperatura y tiempo



de elaboración, etc., que hagan mínimas las desventajas anteriormente expuestas.

Por otra parte, la producción de pastas necesita mayores inversiones que el tratamiento del pescado como tal o en filetes, al tener un proceso de elaboración más complejo y requerir una maquinaria más específica.

La problemática de las pastas ha sido ampliamente revisada en distintos trabajos (7), Conferencias y simposios mantenidos a nivel mundial desde comienzos de la presente década. Entre los cuales destacamos las reuniones convocadas por la FAO en 1974 recogidas en el Fishery Products (8), Second Technical Seminar in Mechanical Recovery and Utilization of Fish Flesh celebrado en Boston en 1974 (9), las Conferencias sobre la producción y utilización de carne de pescado obtenida mecánicamente celebrada en Torry Research Station en 1976 (10),(11), etc.

## 2.1 COMPOSICION DE LAS PASTAS DE PESCADO

La composición de las pastas apenas difiere de la del pescado de que procede, aunque pueden existir pequeñas variaciones en función de su proceso de obtención. Si la pasta ha sido obtenida de una parte selectiva del músculo (blanco, rojo) su composición responde exclusivamente a dicha fracción de pescado. La cantidad de proteínas, lípidos, hidratos de carbono, agua, minerales, vitaminas, etc. varía de unas especies a otras y dentro de la misma especie según la edad, sexo, ciclo reproductor, migraciones, alimento disponible, etc. (12), (13).

Los componentes que tienen mayor interés desde el punto de vista tecnológico son los siguientes:

1. Agua
2. Compuestos nitrogenados
3. Lípidos
4. Hidratos de carbono
5. Compuestos inorgánicos.

#### 2.1.1 Agua

El agua es uno de los componentes que presentan más variaciones. El contenido en agua muestra una relación inversa con los lípidos en músculos de pescados grasos y con las proteínas en los magros (12). En pescados grasos la suma de los lípidos y del agua es constante y un aumento en la proporción de uno de ellos significa una disminución en la del otro. Esa relación puede justificar el hecho de que los pescados magros tengan mayor proporción de agua (77% a 81,4% y un promedio de 79,1%) que los semigrasos (73,5% a 78,7%, promedio 77%) y éstos a su vez mayor que los grasos (53% a 75% promedio 68,5%)(14). El análisis del contenido en agua de un pescado da información acerca de su estado nutricional, fisiológico, etc.

El agua influye fundamentalmente sobre la estabilidad de las pastas a lo largo de su conservación, ya que por sus propiedades físicas y químicas, controla numerosas reacciones capaces de determinar la presen-

cia de alteraciones. Pero más importante que la cantidad absoluta de agua, es el estado en que se encuentra, su disponibilidad o no para que en su seno se efectúen reacciones químicas o crecimiento de micro organismos. Es el concepto tradicional de agua libre y agua ligada, aunque dicha denominación no está muy clara al no estar exactamente de finidas qué cantidades pueden considerarse dentro de cada una, qué tipos de enlaces están formando, etc., influyendo mucho en esta división el método de medida.

Se han realizado gran número de clasificaciones de los tipos de agua presente en el músculo de pescado, basándose en diferentes criterios (7), tales como en la resistencia al frío y a la desecación de las células, en función de la química coloidal y la teoría molecular (15), en criterios físicos (16), fisiológicos (17), etc.

La forma más habitual de expresar la disponibilidad del agua para el crecimiento de microorganismos y el desarrollo de las reacciones bioquímicas es la denominada "actividad de agua"  $a_w$ , que es una medida de la presión parcial que ejerce el agua en el alimento, e indica su grado de retención.

Para cualquier sistema, la actividad de agua se define como:

$$a_w = \frac{\% \text{ H.R.E.}}{100} = \frac{P}{P_0}$$

donde:  $a_w$  = actividad de agua

% H.R.E. = Humedad relativa en el equilibrio

P = presión de vapor que ejerce el agua en el alimento  
a la temperatura T

$P_0$  = presión de vapor del agua pura a la temperatura T  
 T = temperatura de equilibrio del sistema.

La correlación entre el contenido en agua y la humedad relativa, en el intervalo de humedad que existe normalmente en los alimentos, se representa en la Figura 2.1. La actividad de agua de la mayoría de los productos alimenticios es muy próxima a la unidad, (que es la del agua pura) ya que su contenido en humedad están entre el 60 y 95% (18).

A partir de los valores consignados en la zona A de la fig. 2.1, para una temperatura dada, se obtiene la isoterma de sorción de humedad, Figura 2.2, en la que se representa el contenido en agua, g, expresado en gramos de agua/gramos de sustancia seca o porcentaje total frente a la actividad de agua,  $a_w$ . Estas isotermas son distintas en el proceso de desorción y de adsorción de agua, ya que se produce el fenómeno de histéresis.

El agua presente en los sistemas biológicos puede clasificarse en función de la actividad de agua durante el proceso de secado o de congelación, y depende del tipo e intensidad de la unión de dicha agua con el material biológico. En base a esos criterios, podemos dividir la isoterma de sorción de la figura 2.2 en tres zonas que representan tres tipos de agua (19), (20).

ZONA I. Va desde una humedad relativa de equilibrio (H.R.E) de 0 a 25%. Es un agua fuertemente unida (verdadera agua ligada) debido a que está unida a los solutos formando hidratos o bien a grupos iónicos de las proteínas y a iones pequeños constituyendo una monocapa (19).

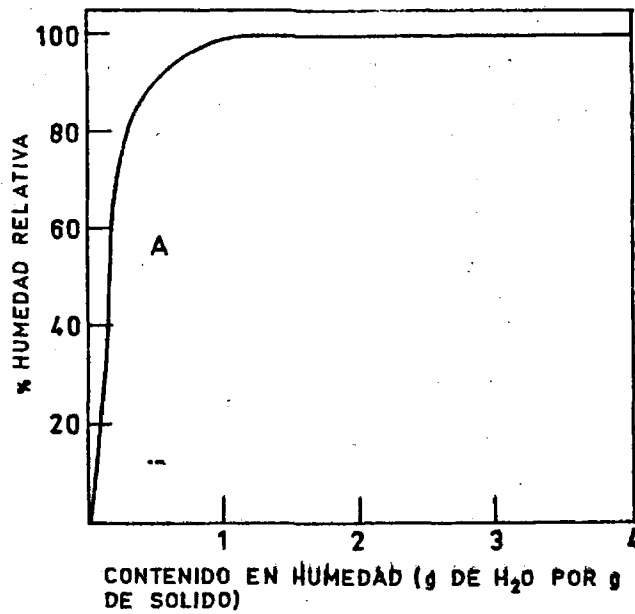
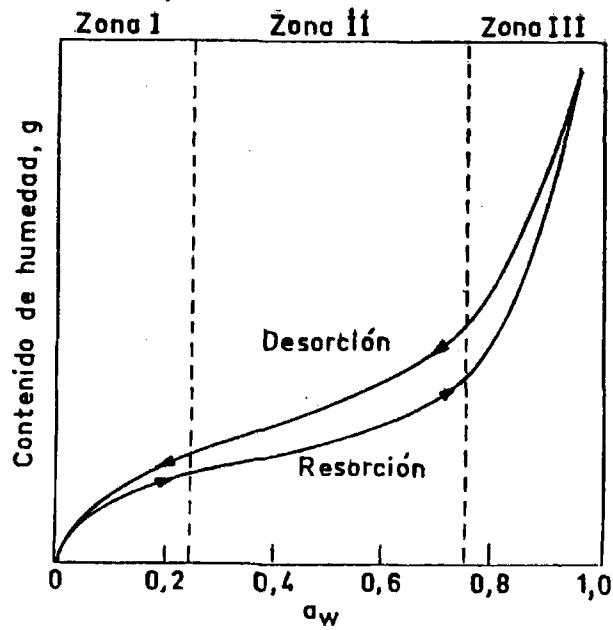


Fig. 2.1.- Relación entre el contenido en agua y la humedad relativa



Este tipo se corresponde a un contenido en humedad de  $g=0-0,7$ . Su capacidad de actuar como disolvente es muy escasa o nula, por tanto en esta zona las reacciones que requieran solvatación para llevarse a cabo transcurren con enorme lentitud.

ZONA II. En esta región la H.R.E. está comprendida entre 25-80%. La unión es menos fuerte que la de la Zona I. Incluye el agua situada en microcapilares así como la que forma puentes de hidrógeno tanto con los solutos como entre sí, en multicapas adyacentes a los solutos (19). El contenido en humedad en los tejidos  $g$  está comprendido entre un mínimo de 0,07 y un máximo de 0,14 a 0,33.

ZONA III. Presenta una H.R.E. entre el 80 y el 99%. Este tipo de agua tiene una actividad ligeramente inferior a la del agua pura y corresponde a la mayoría del agua presente en los tejidos tanto animales como vegetales. Se encuentra atrapada físicamente debido a membranas, macrocapilares, fibras, fibrillas, etc. El contenido en humedad  $g$  oscila entre 0,14-0,33 hasta un máximo de 20.

Fennema (19) considera un tipo más de agua, la que es completamente activa. que solamente existe en estado puro.

En la Figura 2.3 se representa el crecimiento de microorganismos y el desarrollo de reacciones químicas en los alimentos en función de la actividad de agua.

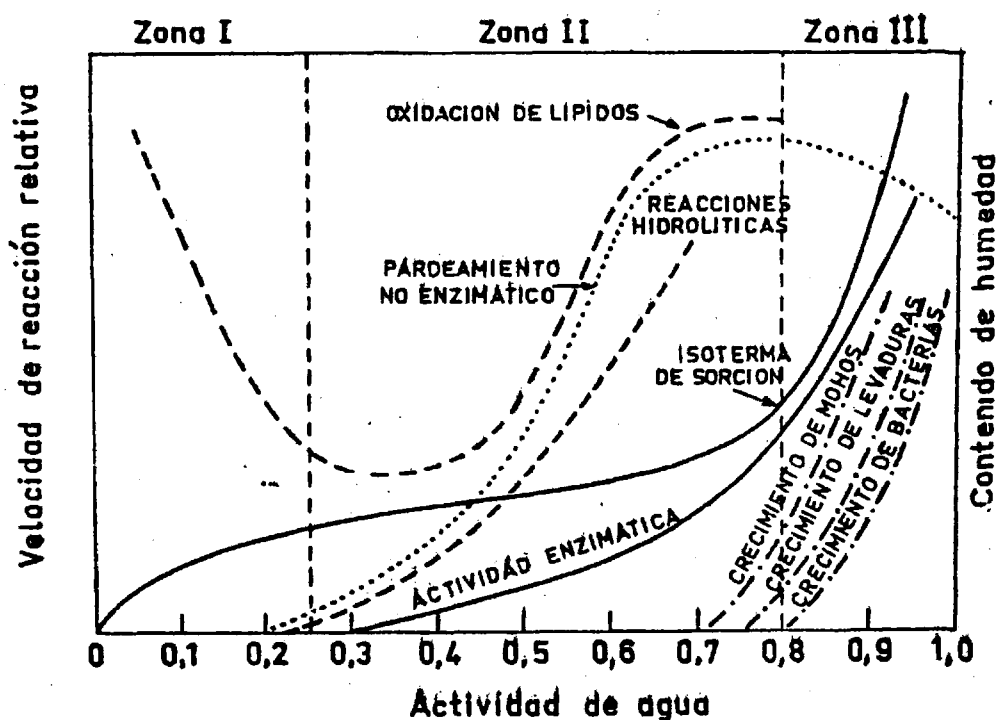


Fig. 2.3. Estabilidad de los alimentos en función de la actividad de agua ( $a_w$ ). Conducta generalizada a  $-20^{\circ}\text{C}$ . (Fennema (19), adaptada de Labuza, (18)).

#### 2.1.2 Compuestos nitrogenados

Desde el punto de vista biológico son los constituyentes más importantes de la pasta de pescado. Estos compuestos son similares a los del músculo de la especie de la que proceden, variando sólo cuantitativamente.

Para su estudio se han dividido en dos grupos:

- Compuestos nitrogenados proteicos.
- Compuestos nitrogenados no proteicos.

#### 2.1.2.1 Compuestos nitrogenados proteicos

Dado que la solubilidad de las proteínas es la propiedad que presenta mayor interés desde el punto de vista tecnológico, las clasificaremos según la fuerza iónica (I) de las soluciones en que son solubles (7):

- Sarcoplasmáticas, solubles en disoluciones de fuerza iónica I, tales que  $0 < I < 0,3$ .
- Miofibrilares o estructurales, solubles en disoluciones de fuerza iónica  $I \geq 0,3$ .
- Del estroma, insolubles en disoluciones salinas.

##### 2.1.2.1.1 Proteínas sarcoplasmáticas

Estas proteínas poseen gran importancia desde el punto de vista bioquímico ya que comprenden la mayoría de las enzimas del músculo, si bien tecnológicamente carecen de importancia ya que son más estables que el resto. Cuantitativamente el porcentaje de estos compuestos en músculo de pescado oscila entre el 20 y el 25% (14), algo inferior a los de los mamíferos, que es del 33% aproximadamente.

A este grupo pertenecen el miógeno A y B, mioalbúminas, globulina X, mioproteínas y miostrominas.

##### 2.1.2.1.2 Proteínas estructurales

Son las más importantes desde el punto de vista tecnológico, ya que los cambios que aparecen en las pastas durante la conservación al es-



tado congelado están íntimamente relacionados con las modificaciones de estas proteínas. En el pescado representan entre el 67-75% de la proteína muscular.

Los componentes más importantes de este tipo de proteínas son:

- Miosina (supone el 54% en peso de las proteínas contráctiles)
- Actina (27%)
- Actomiosina, es un complejo formado por la unión de la actina y la miosina
- Tropomiosina (12%)
- Troponina
- $\alpha$ -Actinina
- Mio-fibrilina.

#### Miosina

Su molécula es asimétrica, larga ( $\approx 1600 \text{ \AA}$ ) de peso molecular aproximado 470.000 (21). En ella residen propiedades enzimáticas importantes (miosín-ATP-asa). Tiene tres regiones diferenciadas, cabeza, cuello y cola.

- Cabeza, posee una conformación globular, mide aproximadamente  $200 \text{ \AA}$  y consta de dos lóbulos en forma alargada. La actividad ATP-ásica de la miosina reside enteramente en ella, existiendo dos "locus" catalíticos.
- Cuello, es muy flexible y tiene una conformación helicoidal, aunque no arrollada completamente.

- Cola, está formada por dos cadenas con un arrollamiento  $\alpha$ -helicoi-  
dal que a su vez se encuentran superarrolladas.

En el músculo las moléculas de miosina están dispuestas paralelamente al eje longitudinal del filamento, estando ordenadas de tal forma que sus cabezas se hallan orientadas hacia la lejanía de la línea M, en el centro de la banda A; las cabezas se proyectan a los lados del haz dispuestas regularmente en hélice (21).

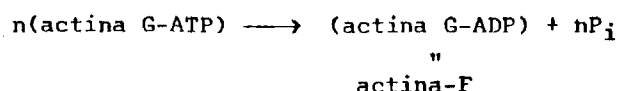
La miosina es la proteína miofibrilar que sufre más alteraciones durante la conservación frigorífica.

#### Actina

Es una proteína globular (actina G) que se encuentra polimerizada en el sarcómero (actina F o actina fibrosa) formando cadenas de 200 moléculas de actina G a partir de la línea Z (22).

La actina G posee un diámetro aproximado de 55 Å y un peso molecular de 42.000; es una molécula muy compacta, esférica con grupos no polares en el interior y con puentes de hidrógeno entre las cadenas (22).

Cada molécula de actina G se une con facilidad a una molécula de ATP o de ADP, esta unión suele ir acompañada de la polimerización, aunque el ATP no es indispensable para que esto ocurra (21) y se forme la actina F, que consiste en dos hebras de actina G monómeras dispuestas en una ordenación superarrollada.



La actina no tiene actividad enzimática pero modifica la de la miosina cuando forman actomiosina.

#### Actomiosina

Cuando se mezclan miosina pura con actina, se forma un complejo denominado actomiosina. La composición y el peso de partícula de actomiosina depende mucho de las condiciones experimentales fijadas para su aislamiento (pH, fuerza iónica y concentración proteica). En los complejos actomiosínicos la relación entre los monómeros de actina y de miosina es 1:1 (21).

#### Tropomiosina

Su estructura se parece a las largas colas de las moléculas de miosina. Consta de dos cadenas polipeptídicas superarrolladas formando  $\alpha$ -hélice en un 95%. Su peso molecular oscila entre 56.000 y 70.000. Se cree que está asociada a siete unidades de actina G (23) y es la única proteína fibrosa con propiedades de formar cristales macroscópicos semejantes a la línea Z (24).

#### Troponina

Es una proteína globular de peso molecular 86.000 aproximadamente (21). Se cree que actúa uniendo entre sí dos moléculas de tropomiosina. La

troponina capta fuertemente iones  $\text{Ca}^{2+}$ , en la proporción de dos iones calcio por molécula (22).

#### $\alpha$ -Actinina

Es una proteína semejante a la actina que actúa incrementando la actividad ATP-ásica de la actomiosina (7).

#### Mio-fibrilina

Se cree que su función es unir dos filamentos de actina en el medio de cada sarcómero (7).

#### 2.1.2.1.3 Proteínas insolubles o del estroma

Estas proteínas no están bien estudiadas, se sabe que poseen colágeno y elastina en diversos porcentajes, variando la cantidad en función del tamaño, madurez sexual y estación del año (25).

Las proteínas del estroma están presentes en el tejido conectivo y en las paredes celulares. En el pescado tienen poca importancia, por ser el tejido conectivo más débil y estar en menor cantidad que en los mamíferos (3% en teleósteos, 10% en elasmobranquios frente al 17% de mamíferos, respecto a proteína total (26)), degradándose más rápidamente e influyendo menos en la dureza.

#### 2.1.2.2 Nitrógeno no proteico

Esta fracción se encuentra en el músculo del pescado disuelta en el sarcoplasma y en el fluido intercelular, habiéndose comprobado que la cantidad y la composición de cada especie, en estos tipos de sustan-

cias, es específica y característica. Soudan (27), indica que son los responsables principales del sabor característico de la especie. En los teleósteos la cantidad de nitrógeno no proteico varía entre el 9 y el 19% del nitrógeno total, mientras que en los elasmobranquios está comprendida entre el 33 y el 38% (14).

La composición de esta fracción es muy variada, siendo los constituyentes más importantes el óxido de trimetilamina (TMAO), urea, creatina, betainas, dipéptidos, aminoácidos, ácidos nucleicos, nucleótidos, etc. La fracción de nitrógeno no proteico tiene interés práctico para controlar los procesos tecnológicos aplicados, ya que durante la conservación del pescado, sufren modificaciones cualitativas y cuantitativas, que llevan consigo la aparición de olores y sabores no deseados, cuya medida proporciona índices de calidad que sirven para determinar la bondad de dicho proceso (7).

### 2.1.3 Lípidos

Desde un punto de vista tecnológico y en función de su contenido en lípidos, los pescados se dividen en magros, semigrasos y grasos. Los magros, teniendo en cuenta las variaciones estacionales, poseen una cantidad de grasa hasta aproximadamente el 2%. Los semigrasos entre el 2 y 6% y los grasos entre el 5 y el 30% (14). Estas variaciones de los lípidos son de tipo cuantitativo y cualitativo y están en función de la especie, sexo, edad, época del año, dieta, ciclo reproductor, temperatura, etc. (12), (14), (28).

En los pescados magros el 65% del total de lípidos son fosfolípidos unidos íntimamente con las proteínas del músculo y el 35% restante son lípidos neutros (18). Las variaciones sustanciales de ácidos grasos que existen entre los distintos tejidos o especies son provocadas por las variaciones en los fosfolípidos. En los pescados grasos la proporción más alta corresponde a los lípidos neutros, presentándose principalmente como grasas de depósito localizadas en forma de agregados extracelulares en el músculo y en el mesenterio. Los semigrasos tienen grasas de depósito tanto en el músculo como en el hígado, con una proporción elevada de lípidos neutros (18).

Los distintos tipos de músculos poseen diferente cantidad de lípidos. Así, en el músculo rojo se encuentran entre el 1,8 a 2,2% de los lípidos y en el músculo blanco entre el 0,6 a 0,75%, existiendo variaciones también según la zona del cuerpo que se considere, los músculos de la cola contienen un 25% más de lípidos que los músculos de la cabeza o la región central (18).

Una de las diferencias principales entre los lípidos del pescado y los de cualquier otro animal es la complejidad en la composición de sus ácidos grasos. Los animales terrestres poseen mayoritariamente ácidos grasos saturados e insaturados con uno o dos dobles enlaces, mientras que los lípidos de pescado pueden contener ácidos grasos con cuatro, cinco o seis dobles enlaces. Usando técnicas adecuadas se han llegado a detectar de 50 a 60 clases de ácidos grasos en lípidos de pescado (29), si bien sólo unos cuarenta son importantes en términos porcentuales. Los ácidos grasos del pescado pertenecen a cuatro familias tipifi

cadadas sobre los  $C_{18}$ , en función de la posición del primer doble enlace a partir del grupo terminal.

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	serie del esteárico
$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-$	serie del oleico ( $\omega 9$ )
$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-$	serie del linoleico ( $\omega 6$ )
$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-$	serie del linolénico ( $\omega 3$ )

Los dobles enlaces en general están en configuración cis, aunque a veces se han encontrado trazas del isómero trans.

Los ácidos grasos saturados representan entre el 15 y el 40% del peso total de los ácidos grasos, siendo los más abundantes los ácidos tetradecanoico o mirístico ( $C_{14}:0$ ), hexadecanoico o palmitico ( $C_{16}:0$ ) y el octadecanoico o esteárico ( $C_{18}:0$ ). En menores concentraciones han sido detectados ácidos saturados con un número impar de átomos de carbono ( $C_{15}:0$ ,  $C_{17}:0$ ), así como con menos de 14 carbonos ( $C_8:0$ ,  $C_{10}:0$ ,  $C_{12}:0$ ).

En la Tabla 2.1 se indican los ácidos grasos más importantes que existen en el pescado.

La resistencia a la oxidación de los lípidos está en función de la proporción que posean de ácidos grasos altamente insaturados, siendo esta proporción mayor en los peces de agua salada que en los de agua dulce (18).

TABLA 2.1

Acidos grasos más importantes del pescado

Tipo de ácido	Notación	Nombre sistemático	Nombre común
Saturados	C <sub>14</sub> :0	ácido tetradecanoico	ácido mirístico
	C <sub>16</sub> :0	ácido hexadecanoico	ácido palmítico
	C <sub>18</sub> :0	ácido octadecanoico	ácido esteárico
Monoinsaturados	C <sub>16</sub> :1ω7	ácido cis-9-hexadecenoico	ácido palmitoleico
	C <sub>18</sub> :1ω9	ácido cis-9-octadecenoico	ácido oleico
	C <sub>20</sub> :1ω9	ácido cis-11-eicosenoico	
	C <sub>22</sub> :1ω9	ácido cis-13-docosenoico	ácido erúcico
Poliinsaturados	C <sub>18</sub> :2ω6	ácido todos cis-9,12-octadecadienoico	ácido linoleico
	C <sub>18</sub> :3ω3	ácido todos cis-9,12,15-octodecatrienoico	ácido linolénico
	C <sub>20</sub> :4ω6	ácido todos cis-5,8,11,14-eicosatetraenoico	ácido araquidónico
	C <sub>20</sub> :5ω3	ácido todos cis-5,8,11,14,17-eicosapentenoico	
	C <sub>22</sub> :5ω3	ácido todos cis-7,10,13,16,19-docosapentenoico	
	C <sub>22</sub> :5ω6	ácido todos cis-4,7,10,13,16-docosapentenoico	
	C <sub>22</sub> :6ω3	ácido todos cis-4,7,10,13,16,19-docosahexaenoico	

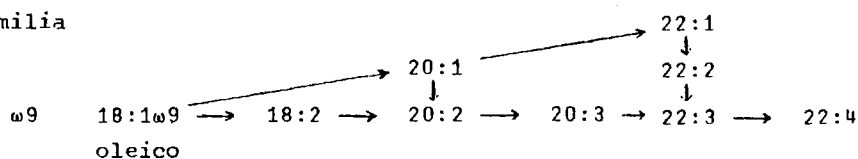


La razón de por qué los organismos acuáticos, requieren, almacenan y utilizan ácidos grasos tan altamente insaturados no está clara. Hardy y Keay (30), recogen varias razones que podrían justificar la presencia de los ácidos grasos poliinsaturados en los organismos acuáticos, tales como que estos compuestos requieren menos oxígeno para su utilización, que debido a su baja densidad poseen funciones hidrostáticas proporcionando cierto aislamiento térmico, o que estos ácidos son necesarios, ya que por su bajo punto de fusión pueden mantener la viscosidad protoplasmática dentro de un rango en que los procesos metabólicos se desarrollan normalmente. Varios autores indican que existe una relación directa entre las insaturaciones (punto de fusión) de los lípidos y la temperatura del agua (12). Ninguna de estas razones se ha demostrado que sea concluyente, aunque existen evidencias de que alguna de ellas transcurre por un camino acertado. Se ha visto que muchos de estos compuestos los toman habitualmente en la dieta, aunque a menudo los lípidos ingeridos son rotos y resintetizados de nuevo, o se forman a partir de precursores no lipídicos (30).

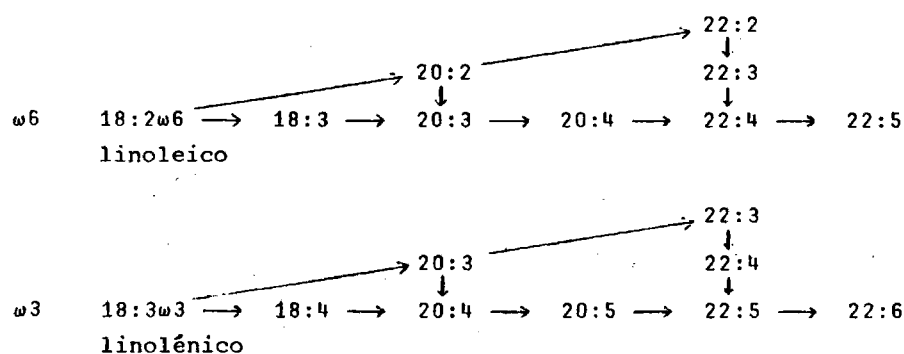
La formación de estos compuestos puede llevarse a cabo a través de dos posibles mecanismos (13):

- Por ciclos alternos de elongación y desaturación.
- Por dos ciclos de elongación seguidos de dos ciclos de desaturación.

Familia



## Familia

2.1.4 Hidratos de carbono

Los hidratos de carbono están presentes en el pescado en cantidades muy pequeñas, por lo que carecen de importancia desde el punto de vista nutritivo y tecnológico (7).

De los hidratos de carbono, el más importante es el glucógeno, aunque existen también pequeñas cantidades de glucosa libre, trazas de ribosa y desoxiribosa y en general, de todos los productos intermedios de las rutas metabólicas existentes: ácido tricarboxílico, ruta de las pentosas y glucolisis (31).

La proporción media de glucógeno muscular en pescados bien nutridos es similar a la de los mamíferos (1% aproximadamente), si bien depende del estado de nutrición, de la edad, de la especie, etc. Dadas las características especiales de la captura del pescado que generalmente lleva consigo un esfuerzo muy importante, sus niveles de glucógeno que dan reducidos a cantidades mínimas.

#### 2.1.5 Compuestos inorgánicos

El contenido en minerales de los peces que aparece en la Tabla 2.2 (14), (28), se encuentra íntimamente influenciado por la concentración de sales de agua de su entorno, por la temperatura, por su tamaño, etc. (12).

Los principales constituyentes inorgánicos que tiene el pescado pueden dividirse en macroelementos y microelementos. Dentro de los macroelementos están, el fósforo, que aparece formando parte de fosfoproteínas, fosfolípidos, nucleótidos, etc. o como ión fosfato. El sodio, potasio y cloro que se encuentran en forma de sales solubles en el sarcoma y en el líquido intercelular. El calcio y magnesio que tienen un papel muy importante en el mecanismo de contracción muscular. Por último, el azufre que existe en aminoácidos que poseen grupos tiólicos. Entre los microelementos los más importantes son el hierro, manganeso, molibdeno, zinc, yodo y cobre.

El interés tecnológico que tiene el estudio de estos componentes del pescado en congelación radica sobre todo en el papel catalítico que tienen algunos de los metales que forman parte de este grupo (Co, Fe, Zn, etc.), ya que pueden actuar, en algunos casos, acelerando los procesos autoxidativos de los lípidos, que influyen a su vez, en la agregación de las proteínas.

TABLA 2.2

Principales compuestos inorgánicos que existen en el pescado

Mineral	Forma en que se encuentra en el pescado	Concentración *
Fósforo	Fosfolípidos, nucleoproteínas, fosfoproteínas, fósforo inorgánico, etc.	0,2 - 0,25
Sodio	Sales solubles	0,06
Potasio	Sales solubles	0,4
Cloro	Sales solubles	0,1
Calcio	Unido a proteínas (actina, miosina, etc.)	0,03
Magnesio	Unido a ATP, formando $MgATP^{2-}$	0,03
Azufre	Aminoácidos con grupos tiólicos	0,13 - 0,26
Hierro	En grupos hemo	0,001
Cobre	En el plasma sanguíneo y en varias enzimas	0,00025
Cobalto	En la vitamina $B_{12}$	
Yodo	Formando parte de algunas hormonas	0,00017
Manganeso, Molibdeno y Zinc	Constituyentes de algunas enzimas	

\* En tanto por ciento

**PROCEDIMIENTOS INDUSTRIALES  
DE ELABORACION DE PASTAS**

### 3. PROCEDIMIENTOS INDUSTRIALES DE ELABORACION DE PASTAS

Aunque la separación del músculo de pescado del resto de sus componentes no utilizables en la alimentación humana, puede realizarse manualmente, la relación costes-productividad hace inviable el empleo comercial de este método. Sucesivamente se han ido desarrollando sistemas mecánicos que hacen que los costos de producción se sitúen en un nivel más asequible (32). Por tanto, para la obtención de pastas de pescado hay que recurrir a líneas de producción con una maquinaria más o menos compleja.

La calidad de las pastas obtenidas depende fundamentalmente de la calidad del pescado utilizado como materia prima, así como de otros factores que actúan durante la transformación del pescado en pastas. Es muy importante, por una parte, mantener las temperaturas de todos estos productos lo más baja posible (refrigerados), y por otra, reducir al máximo el tiempo transcurrido desde la captura del pescado hasta que la pasta se congela, ya que de esta manera se reducen las alteraciones y la predisposición a que se presenten durante la conservación de las pastas al estado congelado.

Dependiendo de la materia prima y del producto final que se desee obtener, la fabricación de pastas requiere varias etapas:

- Tratamientos previos del pescado, a fin de que cuando llegue a la máquina separadora de carne o a la picadora, estén realizadas todas las operaciones que dichas máquinas no pueden llevar a cabo.
- Obtención de las pastas.

- Tratamiento posterior de las pastas, con vista a su mejor conservación y comercialización.

### 3.1 TRATAMIENTOS PREVIOS

Las operaciones a que se ha de someter el pescado para que esté en condiciones de ser transformado en pastas dependen del sistema de obtención, seleccionado de acuerdo con las características de la materia prima y del producto final que se desee.

Para la obtención de pastas de músculo a partir de pescados enteros, han de efectuarse una serie de operaciones previas, siendo las más comunes las de lavado, descabezado, eviscerado y a veces fileteado y des pellejado.

#### 3.1.1 Lavado

En la elaboración de pastas, el lavado del pescado entero merece un especial interés, ya que ha de ser sometido a una serie de tratamientos destructivos en el transcurso de los cuales la carga microbiana presente se dispersa en la masa celular que constituye un excelente medio de cultivo.

La contaminación microbiana es el factor limitante de las pastas tanto desde el punto de vista sanitario como de su conservación al estado refrigerado.

### 3.1.2 Descabezado y eviscerado

El descabezado y eviscerado del pescado son operaciones necesarias, ya que la maquinaria utilizada en la obtención de las pastas no puede ni emplear ni eliminar partes del pescado tales como ojos, vísceras, etc. que afectan negativamente en el aspecto, propiedades organolépticas y conservabilidad de las mismas. Se han desarrollado industrialmente diversos tipos de máquinas para descabezar pescado. La cabeza puede eliminarse mediante cortes trapezoidales, circulares y rectos según se observa en la Figura 3.1. El método seleccionado, que va a tener influencia sobre el rendimiento final obtenido, es función del tipo de pescado y del tratamiento posterior al que se someta.

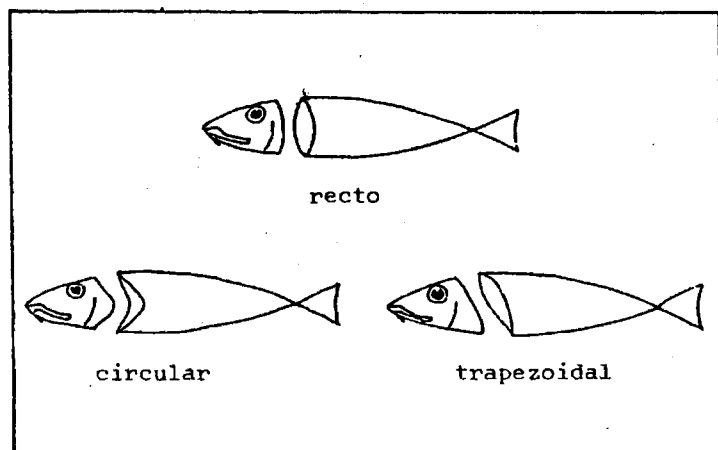


Figura 3.1. Forma de descabezado de pescado

También existen gran número de evisceradoras. Su modo de actuar, en general, se basa en producir una abertura de la cavidad ventral del pescado mediante cuchillas (Figura 3.2). Las vísceras son eliminadas por diversos útiles de evacuación y limpieza tales como raspadores, succio



nadores, cepillos, etc. La profundidad del corte, así como los útiles de evisceración están en función del tamaño del pescado. A veces se eviscera mediante garfios, lo que evita la abertura ventral.

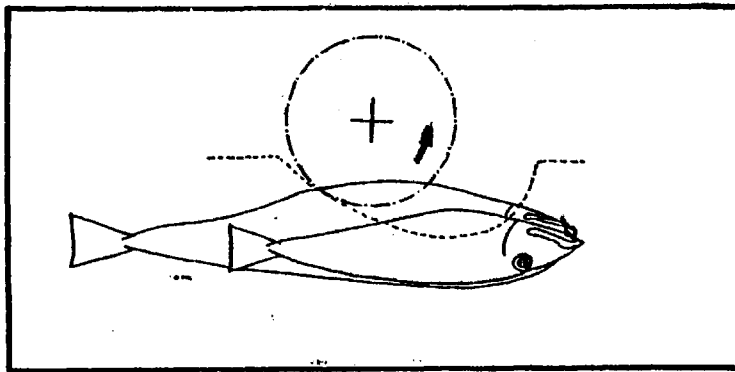


Figura 3.2. Modo de evisceración de pescado.

Dependiendo de los sistemas de descabezado y eviscerado que se proyecten, habrá de realizarse primero una operación, y a continuación, la otra. Existen, no obstante, máquinas capaces de realizar ambas de modo secuencial.

### 3.1.3 Lavado del pescado descabezado y eviscerado

El pescado en estas circunstancias interesa que sea lavado de nuevo, ya que, además de las razones expuestas anteriormente, con el agua de lavado se eliminan compuestos como hemoglobina, metales, enzimas solubles, que actuarían como catalizadores positivos de la oxidación de lípidos, lo que repercutiría desfavorablemente en su comercialización al ser el enranciamiento un factor limitante de la conservación de las pastas de pescado al estado congelado.

Existe una gran variedad de máquinas lavadoras que pueden tratar pesca

dos magros y grasos, tanto a bordo de los barcos como en tierra. Según su forma de actuar se pueden clasificar en dos grupos principales, aquellos en los que el pescado es lavado mediante ducha y aquellos en los que se realiza por inmersión en un baño (33).

#### 3.1.4 Fileteado y desollado

Una vez realizadas las operaciones anteriores, los pescados están en condiciones de ser llevados a las máquinas separadoras de carne. Estas máquinas son capaces de separar la carne del resto de los componentes indeseables que como raspa, piel, etc, aún quedan en el pescado. Dependiendo del tipo de materia prima puede ser necesario también eliminar previamente zonas tales como la vejiga natatoria, la piel ventral, etc. Si por el contrario, estos productos van a ser transformados en pastas mediante el empleo de sistemas incapaces de discriminar entre el músculo y todos los materiales de desecho existentes, los componentes indeseables han de ser eliminados antes de la transformación de la parte utilizable del pescado. Las operaciones fundamentales para este fin son el fileteado y el desollado, con lo que se eliminan, por una parte las espinas y por la otra la piel, escamas, etc.

El fileteado y desollado se utiliza con gran profusión en la actualidad, ya que una gran parte del pescado de alto valor comercial se destina a la obtención de filetes, por lo que existen numerosas máquinas que realizan estas operaciones perfectamente. Los sistemas utilizados para llevarlo a cabo son, en general, mediante cuchillas ajustables al tamaño del pescado y de los filetes (Figura 3.3.). Cada máquina filetea

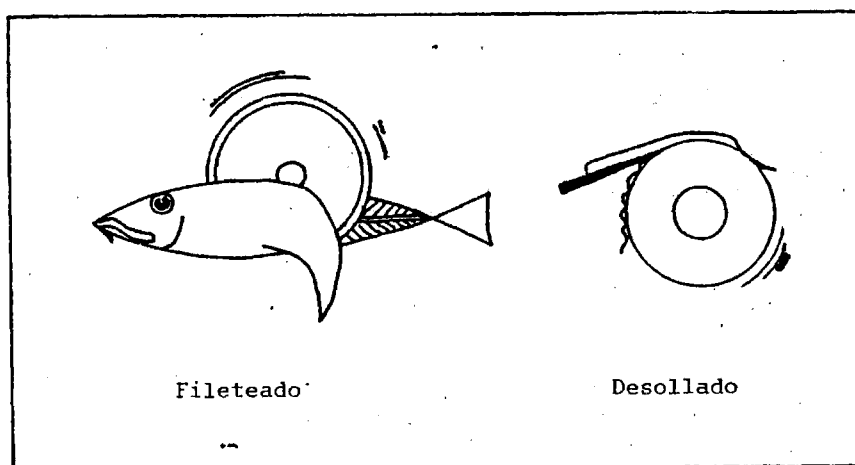


Figura 3.3. Fileteado y Desollado

dora se puede emplear con rendimiento óptimo para un número reducido de especies ya que existen considerables diferencias en la forma y estructura según el tipo de pescado de que se trate.

En la mayoría de las desolladoras, la cola del filete es atrapada por un rodillo estriado que la mantiene tensa mientras que unas cuchillas de hojas oscilantes cortan las ligaduras existentes entre la piel y el tejido adyacente (Fig. 3.3). El desollado del pescado puede también realizarse por congelación o por métodos químicos. En este último, la piel se elimina mediante un baño de lejía. El rendimiento en carne depende del sistema utilizado.

La parte de músculo aprovechable que queda adherido a las espinas y a la piel puede transformarse en pastas utilizando un separador de carne.

Dependiendo del tipo de pescado ha de seleccionarse la secuencia óptima de operaciones y la maquinaria más adecuada para efectuarlas, pu-

diendo elegirse máquinas que realicen conjuntamente algunas de las operaciones básicas descritas en el tratamiento previo.

### 3.2 OBTENCION DE PASTAS

Los sistemas de obtención de pastas pueden agruparse en dos tipos:

- Mediante separadores de carne.
- Mediante picadoras.

Como se ha visto, la manipulación previa es diferente según el método de obtención y éste va en función de la materia prima y del producto final que se desee obtener.

#### 3.2.1 Máquinas separadoras de carne

La materia prima para la obtención de las pastas ha de ir libre de todas las impurezas que el separador no es capaz de eliminar. Con este fin se han realizado previamente las operaciones descritas de lavado, descabezado y eviscerado, siendo a veces necesaria también la eliminación de otras partes indeseables.

El separador de carne es capaz de tratar gran variedad de materias primas. Este sistema permite aprovechar los residuos de fileteado, con lo que el rendimiento en carne extraída del pescado aumenta del 12 al 22% (34) dependiendo de la especie. En la Tabla 3.1 se observan los rendimientos de las distintas fracciones separadas a partir de dos tipos de pescado. El separador también puede utilizar pescado que por su forma

TABLA 3.1

Rendimientos en pastas a partir de diversas fracciones de  
pescado empleando el separador de carne

	Pescado entero	Pescado Descabezado Eviscerado	Fileteado	Filetes despellejados	"Frame"*
Caballa	100%	75	63	50	14
Pastas obtenidas de cada fracción	-	70	57	44	9
Arenque	100%	67	52	43	17
Pastas obtenidas de cada fracción	-	59	49	39	12

\* "Frame" es la porción de pescado que queda despues de descabezar, eviscerar, filetear y de eliminar la zona de espinas adyacente a la cavidad abdominal.

o tamaño son difíciles de transformar en las cadenas de fileteado. La obtención de pastas de estas especies por medio de picadoras requieren un tratamiento excesivamente complejo que representa una desventaja respecto a las separadoras.

Las separadoras actúan comprimiendo la materia prima contra un tambor que posee unas perforaciones suficientemente pequeñas como para que queden retenidas espinas, piel, etc. pero lo suficientemente grandes como para que el músculo pueda atravesarlas. Las espinas y el resto de los componentes desechables salen por un lado y la carne por otro.

Cuanto más pequeñas son las perforaciones, menor es la cantidad de es-

pinas que aparecen en las pastas, sin embargo, ello significaría una mayor destrucción de la estructura fibrosa del músculo, por reducción del tamaño de partícula, y por tanto, la textura es menos parecida al producto original. Así pues, se ha de llegar a una situación de compromiso entre el tamaño de las perforaciones y la cantidad de espinas que existen en las pastas (35) teniendo en cuenta que el contenido en espinas de una pasta no debe sobrepasar el 2%.

Cuando en la obtención de pastas se pretende reducir la destrucción de la textura muscular han de tenerse en cuenta dos factores en el separador (35). De una parte, la forma en que se extruye la materia prima ya que hay que evitar cualquier acción de cizalla o desgarro de las fibras musculares, de otra, la influencia de las características de la superficie separadora. El tipo de perforaciones y la superficie libre porcentual influye en la cantidad de espinas presentes, así como en la estructura y rendimiento de la pasta. El modelo de orificio resulta de un compromiso entre la textura y el rendimiento obtenidos experimentalmente. Según la materia prima y el tipo de producto deseado, el diámetro óptimo de orificio está comprendido, por lo general, entre 1 y 10 mm. Los más utilizados son de 3, 5 y 7 mm (35)(36)(37).

A veces, los residuos obtenidos en el separador se llevan de nuevo a él, forzando el prensado; la pasta que resulta contiene mayor proporción de espinas, piel, etc. que se eliminan por filtración (38) o bien se reduce su tamaño en un emulsificador (37).

Existen varias clases de máquinas separadoras, King y col (32) las dividen en dos grupos básicos: según se introduzca la materia prima exte

riormente al cilindro perforado o sean alimentadas por el interior del cilindro perforado.

Al primer grupo corresponden las que separan por la acción de una cinta elástica transportadora que fuerza el pescado sobre un tambor perforado (Figura 3.4).

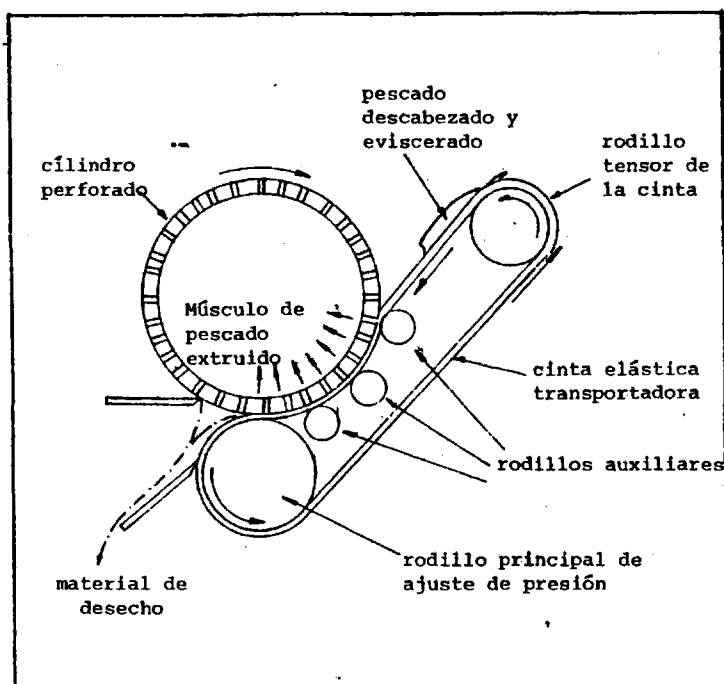


Figura 3.4. Separador de carne del primer grupo

La carne pasa a través de las perforaciones al interior del cilindro, y las espinas, piel, etc. son eliminadas al exterior mediante una cuchilla. El rendimiento y calidad en términos de las espinas, piel, etc. que han pasado se ve afectado por la presión de la cinta sobre el tambor y por el tamaño de las perforaciones (37)(38). La presión excesiva

en el separador permite el paso de componentes del pescado que afecta negativamente al color y estabilidad de las pastas (37).

La velocidad con que se mueve la cinta y el cilindro está en función del producto final que se desee obtener. Si ambas partes se mueven exactamente a la misma velocidad, se reducen trituraciones y desgarros en el músculo, lo que permite retener en gran medida su estructura fibrosa (35). Si las velocidades son diferentes, la carne es separada, además de por presión mecánica, por cizallamiento (32)(34).

Las capacidades de las máquinas actuales de este tipo son 500 a 2.500 Kg/h, y el rendimiento del 70 al 80% a partir del pescado descabezado y eviscerado (37). Entre los separadores de este tipo se encuentran los fabricados por las casas Bibun, Baader, etc.

Existe otro separador, que aunque entra a formar parte de este grupo, su mecanismo de acción es diferente al descrito, ya que no posee cinta transportadora. Utiliza un cilindro giratorio que arrastra a la materia prima y la obliga a colocarse entre él y la carcasa. A medida que el tambor gira, el pescado se ve confinado en espacios más pequeños hasta llegar a un límite, en que la carne es obligada a pasar por unas microranuras al interior del cilindro. Las estrías no dejan pasar espinas, piel, cartílagos, etc. que deben permanecer en el exterior del cilindro, para ser eliminadas a continuación. Las aberturas por las que el músculo pasa son varias veces más pequeñas que las que existen en cualquier otro tipo de diseño y son capaces de bloquear partículas que de otra forma estarían presentes en las pastas. Al mismo tiempo dadas



sus características, permiten mantener casi intactas las fibras musculares (39).

Estas máquinas tienen una capacidad de 200 a 1000 Kg/h de producto acabado y un rendimiento entre el 75 al 90% sobre pescado descabezado y eviscerado. A veces requiere que la materia prima sea reducida a un tamaño aceptable (37).

El segundo grupo de separadores lo constituyen los que utilizan un pistón rotatorio excéntrico para empujar al material contra el cilindro perforado. La carne, rota y comprimida, pasa a través de los orificios del cilindro. Las espinas y la piel son demasiado grandes e irrompibles como para atravesar las perforaciones. El rendimiento y la calidad de las pastas obtenidas se ve afectada por la presión y por el diámetro de los orificios, y puesto que estos son relativamente más pequeños (del orden de 1 a 3 mm de diámetro), la carne separada tiene una apariencia más uniforme aunque es menos fibrosa (36). La capacidad de estos separadores puede ser de 500 a 3000 Kg/h de producto acabado, con un rendimiento de alrededor del 80% sobre pescado descabezado y eviscerado (37).

Un requisito muy importante que debe de cumplir cualquier separador es su facilidad y rapidez de limpieza, sin espacios muertos donde puedan quedar acumulados residuos que hagan posible el crecimiento de microorganismos y por tanto la contaminación de todos los productos tratados. Tatterson y Windsor (40) destacan la importancia de la limpieza de la maquinaria en la industria del pescado, así como diferentes formas de llevarla a cabo.

Los materiales de que esté construido el separador así como toda la maquinaria empleada no deben favorecer ninguna de las alteraciones de las pastas. Respecto a este punto existen estudios en los que se observa que el contacto del pescado con materiales de hierro incrementa el enranciamiento durante el período de conservación (41).

La temperatura de obtención de las pastas ha de controlarse a fin de evitar que se incremente como consecuencia de los esfuerzos (prensados, cizalladuras, etc.) a que se somete al pescado, que iría en perjuicio de la conservación posterior.

### 3.2.2 Picadoras

Esta forma de obtención de pastas requiere que la materia prima esté totalmente libre de los componentes que no se desee que aparezcan en el producto final, pues de otro modo influirían negativamente en la calidad de las pastas (42)(43). Son necesarias, por tanto, más operaciones previas que en las máquinas separadoras.

Según el sistema de trituración se pueden clasificar en dos grupos:

#### - Picadoras propiamente dichas

Su funcionamiento se basa en el corte de la carne y en su extrusión bajo presión a través de una placa perforada que quebranta los tejidos y destruye la textura del músculo (42). Las partículas producidas son más homogéneas que las que se obtienen en los separadores de espigas (7).

#### - Máquinas tipo "cutter"

La pasta se pica a alta velocidad al mismo tiempo que se homogeneiza en una semiesfera giratoria. Se ejerce poco control sobre el tamaño de partícula (42) resultando unas pastas de textura muy blanda, dada la gran destrucción tisular habida (43), lo que las hace especialmente adecuadas para su empleo en productos que requieren un tamaño de partícula muy pequeño. Este sistema es óptimo para la inclusión de aditivos puesto que no necesita homogeneización posterior.

### 3.3 TRATAMIENTOS POSTERIORES

Tienen como objeto mejorar aspectos referentes a la conservación y comercialización de las pastas. Los tratamientos más comunes, dependiendo de la materia prima empleada y de las características de las pastas son:

- Lavado y escurrido de las pastas
- Colado por extrusión
- Incorporación de aditivos.

#### 3.3.1 Lavado y escurrido de las pastas

Tienen dos objetivos fundamentales, mejorar por una parte las características organolépticas y por otra su conservación.

Durante el lavado, el agua arrastra gran número de compuestos que for-

maban parte de las pastas tales como, sales inorgánicas y productos de descomposición de las pastas (37), proteínas solubles (37)(44), sangre (35), pigmentos de diversos tipos (36), prooxidantes, lípidos y lipoproteínas (38), compuestos que producen olores y sabores poco agradables (38), etc.

La desaparición de estos productos provocan los siguientes fenómenos:

- Un blanqueamiento de las pastas, por eliminación de ciertos pigmentos lo que hace que su apariencia sea más agradable (36)(37). Otro método de incrementar la blancura del músculo es adicionándole harinas o productos vegetales similares con coloraciones claras (36). El mismo resultado se obtendría tratando estos productos con compuestos tales como agua oxigenada (45) y percarbonato sódico (44), ácido cítrico (36), etc., pero no es aconsejable su empleo pues pueden introducir cambios indeseables en la textura y características organolépticas de las pastas (36).
- Una mejora en la estabilidad frente a la rancidez oxidativa de las pastas durante su conservación al estado congelado (37)(38). En el lavado se pierden gran número de prooxidantes y de compuestos que de permanecer en las pastas, podrían acelerar los procesos degradativos. Si el agua de lavado es muy dura se producen también pérdidas en la calidad de las pastas conservadas (37).
- La eliminación de sabores y olores. Este fenómeno es particularmente interesante cuando las pastas han sido obtenidas de materias primas de baja calidad que poseen olores y sabores poco agradables. El lava

do modifica las características organolépticas del músculo. Bajo este punto de vista, no es aconsejable si las pastas proceden de buenas materias primas.

- Otro fenómeno destacado es la pérdida de proteínas solubles, que según Bling y Reginer (46) es de alrededor de un 25% (0,2 a un 0,3% del peso total de la pasta (44)), aunque esta disminución está compensada por el incremento en el contenido en agua.

Las proteínas que arrastra el agua de lavado, pueden recuperarse posteriormente (38).

Aparte de las modificaciones en la composición, las pastas pueden verse afectadas en sus propiedades reológicas. El lavado de estos productos favorece la destrucción de la estructura fibrosa, con disminución del tamaño de partícula y aparición de una textura semejante al caucho (35). Si bien Miyauchi (38) indica que este cambio en la textura no se debe al lavado.

Por otro lado, se reduce el rendimiento, ya que además de los solubles eliminados, durante el lavado, existen unas pérdidas de entre un 10 y 20% del peso de la pasta dependiendo del contenido en humedad que se quiera que tenga el producto final (38).

La proporción de agua a emplear para lavar las pastas se establece siguiendo criterios de calidad y rendimiento. En base a ellos, Miyauchi (38) y la FAO (37), proponen el empleo de cinco partes de agua por una de pescado, en tanto que King (36) emplea dos o tres partes de agua y

una de pastas. Los lavados se repiten tantas veces como se consideren necesarios, requiriéndose mayor número de ellos cuando la materia prima es de más baja calidad (27).

El lavado se realiza (37); en depósitos o en tambores rotatorios perforados, batanes. Los tambores giratorios son muy eficaces, pero en ellos se puede reducir el tamaño de partícula de las pastas, hasta tal punto que se produzcan pérdidas con el agua de lavado y baje el rendimiento.

La eliminación del exceso de agua es necesaria tanto desde el punto de vista tecnológico como del consumidor. Tecnológicamente, el exceso de agua puede acelerar los procesos de degradación de las pastas durante su conservación. Desde el punto de vista del consumidor por el fraude que representa adquirir agua al precio de pescado. Las pastas tienen mayor capacidad de retener agua que el pescado intacto, pero a su vez se deshidratan más fácilmente.

Los dispositivos empleados para la eliminación de agua (36) son: tamices, prensas y centrífugas. La eliminación de agua mediante tamices como los empleados por Ravi Chander y Keay (44), tiene el inconveniente de su lentitud, por lo que para una producción dada se requiere mucho espacio y son costosas. Estos problemas se han tratado de solucionar con el empleo de tamices vibratorios.

Las prensas, industrialmente muy empleadas, eliminan agua dentro de un amplio margen de capacidades y presiones. Las centrífugas presentan la gran ventaja de que pueden trabajar de continuo.

Durante el escurrido, aumenta la destrucción de la estructura fibrosa de la pasta y de nuevo se reduce el rendimiento, pues es inevitable que algunos sólidos sean arrastrados por el agua que se elimina (35).

Resumiendo, se puede indicar que el lavado reduce el rendimiento de la pasta, pero mejora su apariencia y su estabilidad durante la conservación por el frío, si bien, se obtiene un producto con textura y características organolépticas diferentes del de partida, por lo que a veces no es recomendable su aplicación.

### 3.3.2 Colado por extrusión

A veces las pastas lavadas y escurridas presentan un aspecto poco uniforme, si existen en ellas restos de espinas que han logrado pasar por el separador. La apariencia se mejora haciendo pasar estos productos a través de un colador (36) donde al mismo tiempo se perfecciona el triturado del músculo (34). La extrusora consta de un cilindro metálico perforado estático, con orificios de diámetro adecuado al tamaño de partícula requerido (36).

### 3.3.3 Incorporación de aditivos

Los aditivos, cuya misión ha sido descrita anteriormente, se incorporan a las pastas en homogeneizadores, con el fin de que se mezclen lo más íntimamente posible. El tiempo de residencia en la mezcladora depende de las características de la máquina empleada y de las pastas, así, en tanto Wyler (47) emplea 10 minutos, en otros trabajos se propo-

nen 5 y 12 minutos (44)(48). El empleo de un dosificador está recomendado, ya que las cantidades de aditivos a añadir son muy pequeñas y difíciles de medir con precisión.

#### 3.4 COMERCIALIZACION DE LAS PASTAS

La gran variedad de pescados que es posible transformar, la versatilidad de los sistemas de obtención de pastas y la diversidad de tratamientos a que se pueden someter estos productos dadas sus características, permiten que se puedan desarrollar industrialmente numerosos productos derivados de las pastas.

Sobre la comercialización de las pastas de pescado, se encuentra una revisión muy amplia en la conferencia antes citada, mantenida en Torry Research Station en 1976 (10).

Entre los métodos de conservación de las pastas y sus productos derivados que pueden utilizarse comercialmente se han sugerido varios:

- Refrigeración, que se emplea tanto para conservar la pasta como tal (49), como ciertos productos procesados industrialmente (salchichas, embutidos, etc.)(7).
- Congelación, que es en la práctica la más utilizada en pastas de pescado que van a transformarse posteriormente en un producto final (croquetas, hamburguesas, albóndigas, empanadillas, etc.), que también son conservados al estado congelado (7).



- Esterilización. Considerando la gran aceptación que tienen otros productos sometidos a este tratamiento es interesante la aplicación de la misma tecnología a la producción de alimentos esterilizados cuya materia prima sea la pasta. En Dinamarca se realizaron pruebas de mercado con estos productos que no fueron prometedoras (50).
- Secado. Las pastas pueden ser secadas por los métodos tradicionales, obteniéndose un material con buenas características comerciales. El producto seco es carne pura que apenas huele. Las pruebas de mercado realizadas con ellos han dado buenos resultados (50).
- Liofilización. Se han realizado ensayos de conservación de pastas liofilizadas para su utilización en sopas, cremas, etc. (51).
- Salazón, método reciente que ha sido usado con especies infrautilizadas (36).

Las pastas obtenidas de una o de varias especies de pescado y/o crustáceos, mariscos, etc. son una fuente muy interesante para desarrollar productos sustitutivos del pescado entero con buen sabor, textura y apariencia. Además, dadas las características de las pastas, es posible seleccionar propiedades tales como forma, tamaño, textura, sabor, etc. que hagan más agradable su consumo. En España se están comercializando desde hace varios años a nivel de productos terminados, teniendo en general, una aceptación igual o superior a la de los filetes congelados y su demanda va en aumento (7).

**ALTERACIONES DE LAS PASTAS  
DURANTE LA CONGELACION Y  
CONSERVACION AL ESTADO CONGELADO**

#### 4. ALTERACIONES DE LAS PASTAS DURANTE LA CONGELACION Y CONSERVACION AL ESTADO CONGELADO

Para prolongar la vida comercial de las pastas y evitar alteraciones indeseables, se pueden utilizar la mayoría de los sistemas convencionales de conservación. Los más empleados, hasta el momento, son la refrigeración y la congelación, principalmente este último.

En la refrigeración, las alteraciones principales son producidas por el crecimiento de microorganismos. El alimento alcanza unas condiciones inaceptables antes de que aparezcan otros tipos de deterioros. En cambio en congelación esta alteración carece de importancia.

Durante la congelación de las pastas y su posterior conservación al estado congelado se presentan fundamentalmente dos tipos de alteraciones relacionadas entre sí. Por una parte, aparecen cambios en las características de las proteínas, que se aprecian en el músculo de pescado por un endurecimiento progresivo, acompañado de pérdida de líquido al descongelar y una menor capacidad de retención de agua. Estos fenómenos son debidos principalmente a las modificaciones que sufren las proteínas, especialmente las miofibrilares que son las que forman los elementos estructurales del músculo. Este tipo de alteraciones originan generalmente cambios texturométricos indeseables.

Por otra parte, se presenta el enranciamiento de los lípidos de la pasta. Como es sabido, el enranciamiento es el desarrollo de olores y sabores que hacen inaceptable el alimento para el consumo humano. Existen diferentes mecanismos que justifican la aparición de sustancias

con olores y sabores indeseables. En las pastas, los más importantes son la autooxidación y la hidrólisis enzimática de los lípidos.

#### 4.1 CAMBIOS EN LAS CARACTERISTICAS DE LAS PROTEINAS

Los cambios que se producen en las proteínas del músculo durante la congelación y conservación al estado congelado se deben a diferentes tipos de reacciones, siendo las más importantes, la desnaturalización, las reacciones intermoleculares y las disociaciones. En general, los tres tipos de reacciones tienen lugar simultáneamente. Las modificaciones de las proteínas como consecuencia de un tipo cualquiera de estas reacciones promueve el desarrollo de las restantes.

- Desnaturalización. El fenómeno de la desnaturalización proteica no está suficientemente aclarado, se ha definido a menudo la diferencia entre proteína nativa y desnaturalizada en función de su solubilidad en determinadas soluciones salinas, pero este criterio único no es válido, ya que depende mucho de las condiciones de centrifugación en las que se ha obtenido (52).

El término desnaturalización describe ciertos cambios en las estructuras de las proteínas que no suponen rotura de enlaces covalentes (53), y por tanto alteración de la secuencia de aminoácidos (54).

Las modificaciones que sufren las proteínas desnaturalizadas no afectan únicamente a su solubilidad, sino que también tiene lugar la disminución o pérdida de la actividad enzimática (53).

- Reacciones intermoleculares. Dentro de este tipo de reacciones cabe distinguir dos clases según se establezcan entre una molécula de proteína miofibrilar nativa o desnaturalizada con otra molécula nativa o bien entre moléculas de proteínas desnaturalizadas.

Las reacciones del primer tipo transcurren con la formación de puentes de unión entre proteínas miofibrilares y son responsables, en parte, del incremento de la dureza, de la pérdida de solubilidad, y de la reducción de la capacidad de retención de agua, que se aprecian durante la congelación y conservación al estado congelado (54).

El segundo tipo de reacciones, estaría provocado por grupos reactivos que se encontraban en el interior de la molécula proteica y que al modificarse su estructura por la desnaturalización, quedan accesibles y en posición de reaccionar, generalmente con formación de enlaces del tipo sulfhidrilo (-SH), disulfuro (S-S), fenólicos, etc.

Dentro de este tipo de reacciones se pueden considerar también las uniones de varias moléculas proteicas, a través de ciertos productos originados durante la oxidación de los lípidos y que darían lugar a la formación de polímeros o agregados.

Las reacciones intermoleculares son las causantes de las agregaciones y polimerizaciones proteicas.

- Disociaciones. Durante la conservación frigorífica del pescado, también pueden darse disociaciones entre las distintas moléculas proteicas que han permanecido unidas, como sucede con la F-actomiosina que pasa a G-actomiosina (54).

De las diferentes proteínas estudiadas al hablar de la composición de las pastas, las que tienen mayor importancia desde el punto de vista tecnológico, son las estructurales o miofibrilares. Las proteínas solubles o sarcoplasmáticas son muy estables durante la congelación y conservación al estado congelado y unicamente presentan reacciones de desnaturalización, con modificaciones en la solubilidad y en las propiedades enzimáticas. En cuanto a las proteínas insolubles o del estroma se produce un endurecimiento progresivo en el sarcolema (55)(56) y en el retículo sarcoplasmático (25), así como la aparición espontánea de grietas a nivel del tejido conectivo en la congelación y conservación de filetes o de pescado entero "gaping"; en las pastas este último fenómeno carece de importancia, ya que se ha perdido la estructura normal del tejido.

Las proteínas miofibrilares son las más afectadas durante la congelación y conservación al estado congelado de las pastas y sus alteraciones están asociadas con los cambios de la textura, produciéndose en estas proteínas la pérdida de solubilidad y de actividad enzimática, de acuerdo con los tres tipos de reacciones por las que se modifican las propiedades de las proteínas.

Se han propuesto numerosos mecanismos que justifican la pérdida de solubilidad de las proteínas. Algunos autores sugieren que las insolubilizaciones están provocadas por formación de agregados a través de la unión de monómeros. King, (57) indica que durante la conservación del bacalao al estado congelado hay una disociación rápida de F-actomiosina en G-actomiosina, seguida por una nueva disociación, esta vez len-

ta, de G-actomiosina en sus componentes, que se agregan para formar compuestos no solubles. También se contempla la posibilidad de que ocurra una agregación directa de macromoléculas de F-actomiosina. El mecanismo propuesto está indicado en la Figura 4.1.

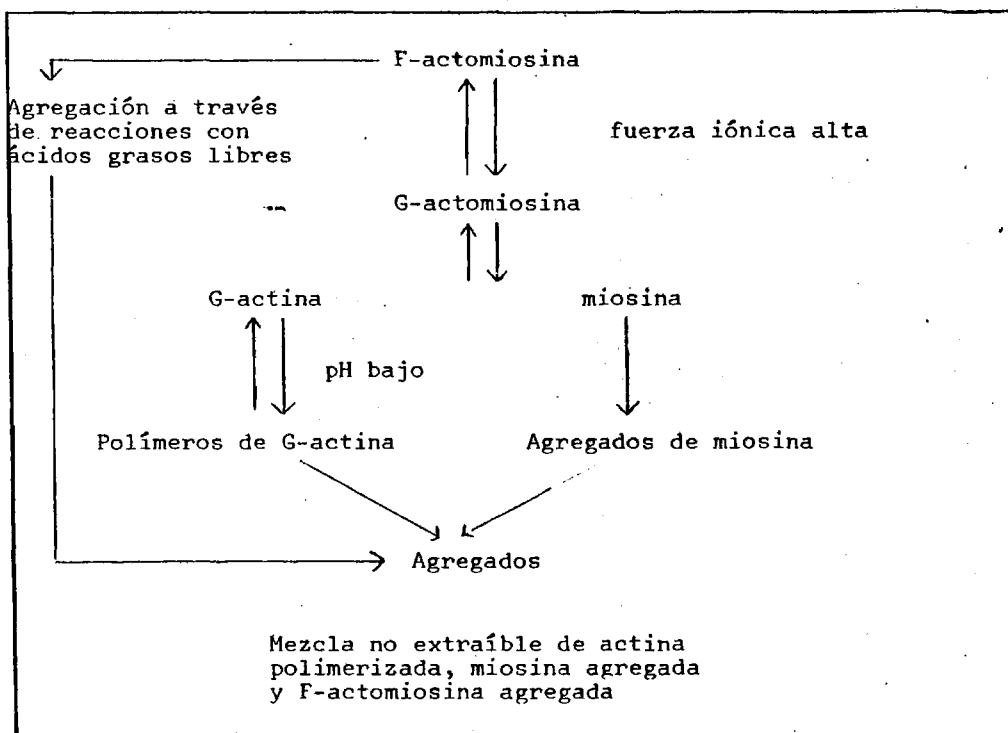


Fig. 4.1 Mecanismo de insolubilización de actomiosina según King (57)

Oguni y col. (52) proponen para la actomiosina aislada de músculo de carpa, desnaturalizada por el frío, el esquema indicado en la Figura 4.2.

Los cambios que se producen en las proteínas miofibrilares durante la

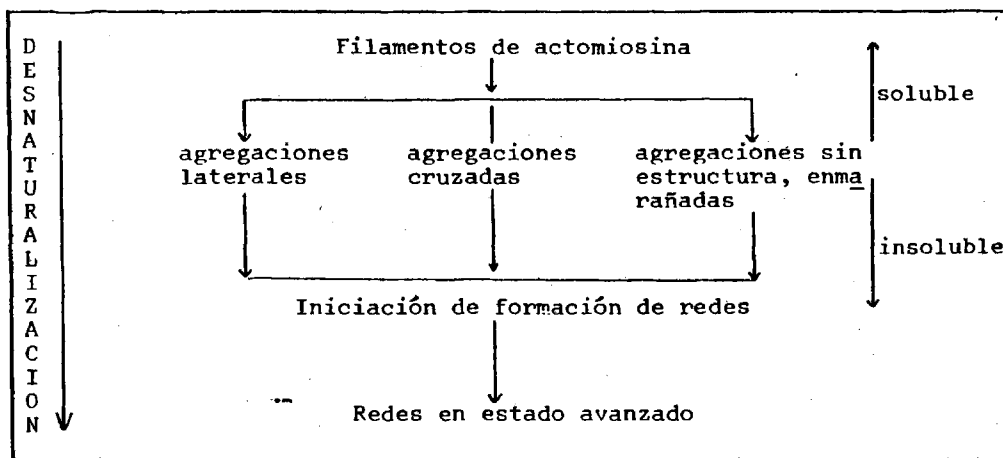


Fig. 4.2. Mecanismo de desnaturalización por frío de actomiosina, según Oguni y col. (52).

congelación y conservación al estado congelado se deben a un cambio parcial de la conformación de la molécula nativa con la consiguiente creación de nuevos enlaces, lo que provoca su insolubilización y pérdida de sus propiedades funcionales. El resultado final depende de la acción concurrente de muchos factores que junto a la gran complejidad del músculo por la existencia de numerosas proteínas diferentes, y la presencia de otras sustancias reactivas pone muy difícil prever el curso de los acontecimientos (58).

Numerosos autores sugieren que la insolubilización es debida principalmente a enlaces de tipo secundario, enlaces de hidrógeno e hidrofóbicos (59), si bien no puede descartarse la existencia de enlaces covalentes (58). Noguchi y Matsumoto (60) indican que las uniones intermoleculares se deben a puentes de hidrógeno, enlaces iónicos, uniones hidrofóbicas y puentes disulfuro así como a enlaces no polares (61).



Buttkus (62) propone un mecanismo de formación de puentes disulfuro, que explica la oxidación y las reacciones subsiguientes entre estos grupos, con formación de polímeros de miosina e incremento del peso molecular, sin que exista variación del número total de grupos sulfhidrilos en las moléculas reaccionantes. El mecanismo es el siguiente: la molécula de miosina contiene aproximadamente 10 grupos sulfhidrilo muy reactivos, que parecen que se oxidan rápidamente formando enlaces disulfuro intramoleculares, y 32 grupos más estables a la oxidación que reaccionarían como indica la Figura 4.3.

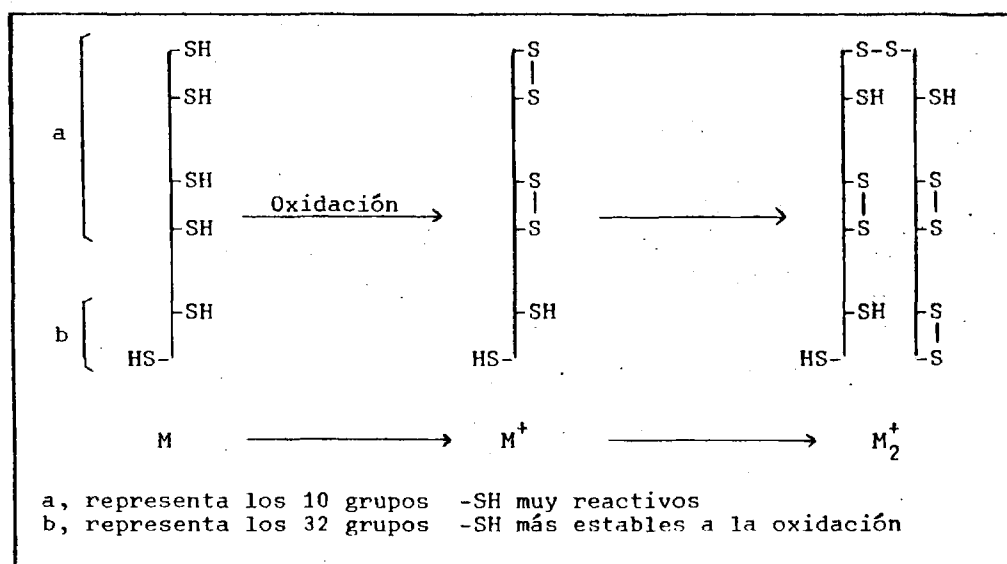


Fig. 4.3. Mecanismo de oxidación de miosina, con formación de puentes disulfuro (62).

La formación de los enlaces covalentes causantes de la insolubilización de las proteínas pueden ser debidos a cambios conformacionales producidos en las moléculas proteicas. De esta manera, quedan al descu

bierto grupos capaces de formar enlaces covalentes con solutos reactivos, entre los que se encuentran los productos originados durante la oxidación de lípidos, el formaldehído o bien con grupos funcionales de las proteínas capaces de formar este tipo de enlace, un ejemplo de los cuales es el que interviene en el mecanismo propuesto por Buttkus (62).

Además de los cambios texturales, las modificaciones proteicas descritas originan durante la congelación y la conservación al estado congelado, alteraciones en la actividad enzimática cuya medida es la base de numerosas pruebas bioquímicas para diferenciar los productos frescos de los congelados. En este sentido, se ha puesto de manifiesto una pérdida importante de la actividad ATP-ásica en músculo, de pescado de diferentes especies, congelado y conservado al estado congelado (7) (58).

#### 4.1.1 Factores que causan modificaciones en las propiedades de las proteínas

Existen varios factores que afectan al comportamiento de las proteínas durante la congelación y la conservación al estado congelado, entre ellos destacan la temperatura, la deshidratación parcial, las sales inorgánicas, los lípidos y sus productos de oxidación y el formaldehído.

##### 4.1.1.1 Temperatura

Desde hace muchos años se ha reconocido la existencia de temperaturas

a las que la desnaturalización y agregación de las proteínas es máxima. En función de la temperatura, se observa que la velocidad de formación de los agregados de moléculas de miosina de alto peso molecular, se incrementa al disminuir la temperatura por debajo del punto de congelación y alcanza un máximo cerca del entéctico (62). A temperaturas inferiores la proporción de insolubilización y agregación decrece de nuevo y se aproxima a la observada a 0°C, según comprueba Buttkus (62) en miosina aislada. El descenso de la temperatura es el responsable de la deshidratación parcial y del efecto causado por las sales inorgánicas.

#### 4.1.1.2 Deshidratación parcial

Durante la congelación se produce una disminución de la cantidad de agua líquida que interacciona con las proteínas. Esto provoca cambios conformacionales en las estructuras mantenidas por el agua gracias a los enlaces hidrofóbicos y de hidrógeno y por la ruptura de enlaces hidrofóbicos/hidrofílicos que pueden causar pérdida de solubilidad proteica (58)(Figura 4.4).

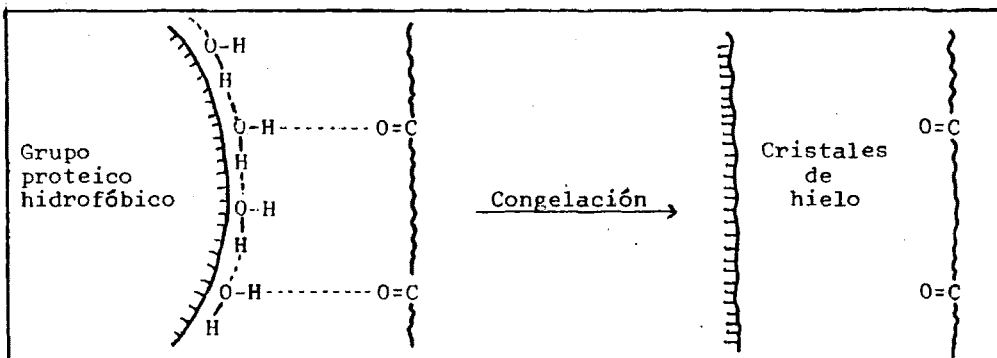


Fig. 4.4. Diagrama que representa el efecto de la disminución de la cantidad de agua debido a la congelación, sobre las uniones hidrofóbicas/hidrofílicas en moléculas proteicas (58).

#### 4.1.1.3 Sales inorgánicas

La disminución de la solubilidad de las proteínas en músculo de pescado congelado es también consecuencia de su íntimo contacto con solutos concentrados (63). El efecto a bajas temperaturas de las sales inorgánicas presentes en los tejidos puede ser debido a la capacidad de hidratación de los diferentes iones, lo que provoca alteraciones en el equilibrio de algunas de las asociaciones moleculares, existentes en la masa de agua. En disoluciones con fuerza iónica de 0,5 a 1,0, muchas sales tienen efectos solubilizantes sobre las proteínas, al romperse ciertas uniones iónicas existentes e hidratarse las agrupaciones nuevamente formadas. Si la concentración alcanza valores por encima de los indicados, puede tener lugar una disminución de la solubilidad por reducción del número de grupos hidrofílicos de las proteínas asociado a las moléculas de agua. La formación de nuevos enlaces inter e intramoleculares se favorece proporcionalmente al incremento de la tensión superficial (58).

#### 4.1.1.4 Los lípidos y sus productos de oxidación

Se van a estudiar por separado la acción de los ácidos grasos libres y de los lípidos oxidados sobre moléculas proteicas para una mejor comprensión de sus respectivos mecanismos de actuación.

##### 4.1.1.4.1 Acción de los ácidos grasos libres (FFA) sobre las proteínas

Diversos autores han encontrado que existe una relación directa entre

la hidrólisis de lípidos, con la consiguiente formación de ácidos grasos libres, y la pérdida de solubilidad en las proteínas miofibrilares que tiene lugar durante la conservación de músculo de pescado al estado congelado. Esta correlación sólo se ha podido demostrar para un número limitado de especies (58), ya que no existe una relación simple causa-efecto entre la liberación de ácidos grasos y la disminución de la solubilidad de las proteínas (64), que puede transcurrir sin formación de FFA.

Los FFA pueden formar complejos "in situ" con las proteínas miofibrilares reduciendo su solubilidad. Los mecanismos de formación de tales complejos se basan en tres tipos de interacciones entre los ácidos grasos y las proteínas:

- 1) Enlaces hidrofóbicos, entre las cadenas hidrocarbonadas de los ácidos grasos y los grupos no polares de los aminoácidos de las proteínas (64)(65).
- 2) Interacciones electrostáticas entre grupos ionizados de los ácidos grasos y de las proteínas (64). A estas uniones se debe la reducción de la solubilidad de las proteínas miofibrilares del bacalao por la acción de la sal sódica del ácido linoleico (66).
- 3) Enlaces de hidrógeno, entre las proteínas y los ácidos grasos.

Takama (67), propone un mecanismo de insolubilización de actomiosina inducida por ácidos grasos libres de cadena corta, los cuales son productos secundarios de la oxidación. Las interacciones que tienen lugar

son enlaces hidrofóbicos y de hidrógeno. (Figura 4.5.)

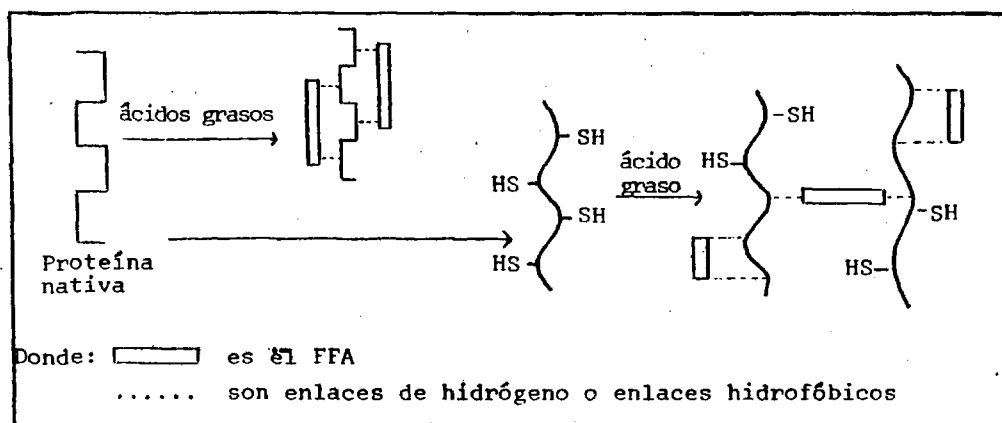


Fig. 4.5. Insolubilización de actomiosina por FFA de cadena corta (67)

Las interacciones entre los ácidos grasos y las proteínas dependen de varios factores tales como el pH, la fuerza iónica del medio (I) y la concentración y naturaleza de los lípidos del músculo (64).

#### a) Influencia del pH

La acción del pH sobre la formación de complejos proteína-FFA es muy considerable ya que determina el tipo de enlace existente entre ellos. En sistemas de modelos, a pH alcalino predominan interacciones iónicas, mientras que en el pescado cuyo pH normalmente es ligeramente ácido, lo hacen las interacciones hidrofóbicas (58). En este sentido, la disminución de la solubilidad de las proteínas miofibrilares provocada por la acción del linoleato sódico (66), y del ácido linoleico (68) a pH 7,2, no tiene lugar cuando el pH desciende a 5,4-6,8.

La acción del pH dentro de estos márgenes puede deberse a la disminución en el grado de disociación del FFA (69), factor que influye en el grado de desnaturalización de ciertas proteínas (70).

b) Fuerza iónica del medio

Altos contenidos en sales pueden influir sobre la interacción proteína-FFA (71). Los ácidos grasos libres se unen a localizaciones apropiadas de lípidos neutros o a fragmentos iónicos, polares e hidrofóbicos de cadenas polipeptídicas. Dependiendo de la fuerza iónica del medio, se presenta predominantemente la interacción de los FFA con los lípidos neutros o la insolubilización proteica es debida a la formación de uniones intermoleculares iónico-hidrofóbicas o hidrofóbicas-hidrofóbicas (72).

c) Naturaleza y concentración de los lípidos

Durante la conservación al estado congelado, la desnaturalización proteica es más rápida en las especies de pescado en que se liberan mayor cantidad de ácidos grasos altamente insaturados (73).

El grado de insolubilización de determinadas proteínas depende de la concentración de ácidos grasos presentes (74), así como de ciertas características del ácido graso, tales como la longitud de su cadena hidrocarbonada (70) y su número de insaturaciones (74).

La presencia de otros lípidos también influye en la insolubilización de proteínas provocadas por la acción de los ácidos grasos libres. Se ha demostrado que los lípidos neutros pueden proteger a las pro-

teínas de estos efectos (18), si bien su acción protectora se pierde cuando se hidrolizan (63). Para reducir la actividad insolubilizadora de los FFA, es necesario que los lípidos neutros estén dispersos por todo el músculo en forma de minúsculas gotas de tal manera que los ácidos se puedan adherir a las cadenas hidrocarbonadas de los lípidos neutros; se origina así una competencia por las interacciones hidrofóbicas con los grupos no polares de las proteínas (58). Este mecanismo justifica que la desnaturalización de las proteínas durante la congelación y la conservación al estado congelado de pescados magros y grasos, transcurra más rápidamente que en los semigrasos (75). En tanto, en los pescados magros no existen lípidos neutros capaces de contrarrestar a los FFA y, en los grasos, no están en la disposición adecuada para hacerlo, ambos fenómenos sí ocurren en los semigrasos, de ahí la mayor estabilidad de sus proteínas (18).

#### 4.1.1.4.2 Acción de los lípidos oxidados sobre las proteínas

Los productos originados en la oxidación de lípidos son capaces de reaccionar con las proteínas provocando su insolubilización. Diversos autores han indicado que existe una relación directa entre la oxidación de lípidos y la pérdida de estabilidad de las proteínas miofibrilares de músculo de pescado (58)(67)(71)(76), de hemoproteínas y enzimas (77)(78)(79). En general, la acción de los lípidos oxidados sobre las proteínas viene determinada por las condiciones del sistema tales como el pH del medio (80), la actividad del agua (81), temperatura, etc.



Los compuestos resultantes en la peroxidación de lípidos, -radicales libres, hidroperóxidos- así como otros productos intermedios y finales, son capaces de ejercer interacciones sobre las proteínas conduciendo a su insolubilización mediante diferentes mecanismos como se verá posteriormente.

En sistema de modelos, el efecto ejercido por los lípidos oxidados sobre la solubilidad de las proteínas, es mayor que el inducido por los ácidos grasos libres (58). Comparativamente los ácidos grasos oxidados son más eficaces que los no oxidados en la agregación de miosina (53) y en la disminución de las proteínas miofibrilares extraíbles de caballa (83) y de bacalao (71). El hidroperóxido del ácido linoleico reduce diez veces más la cantidad de proteína soluble en ClK que el ácido linoleico (71).

Las posibles reacciones de las proteínas con los radicales lipídicos y sus productos de oxidación vienen representadas en la Figura 4.6 (58) y en la Figura 4.7 (83).

La fuerza de las interacciones entre las proteínas y los productos originados durante la oxidación de lípidos pueden ser clasificados según las etapas de extracción con disolventes necesarias para su ruptura (79) (80). Dichas interacciones pueden ser de varios tipos:

- 1) Enlaces covalentes (79)(80)(84). Estas interacciones son relativamente fuertes, por lo que son resistentes a la acción de disolventes (80); para su ruptura harían falta tratamientos químicos (79).

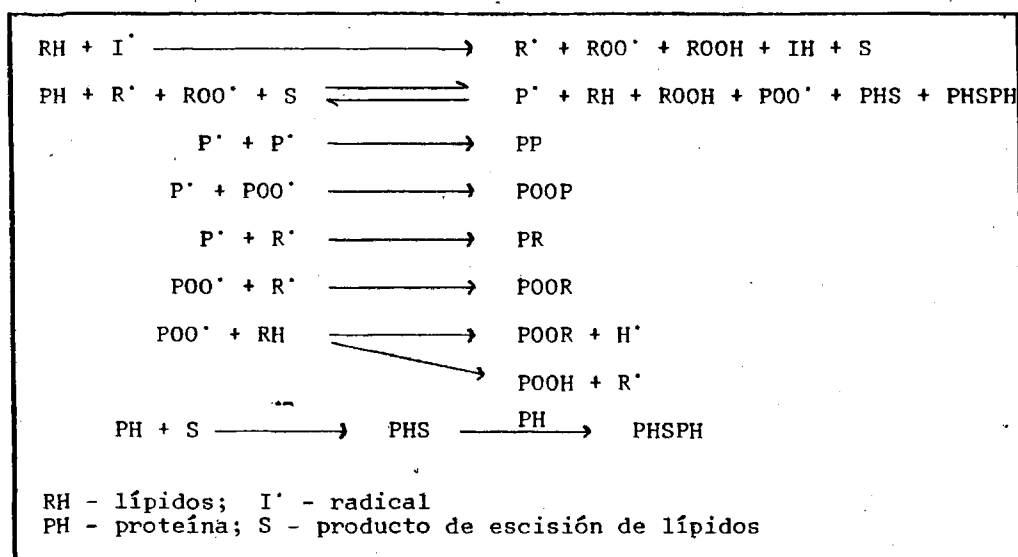


Fig. 4.6. Posible interacción de proteínas con radicales lipídicos y sus productos de oxidación (58).

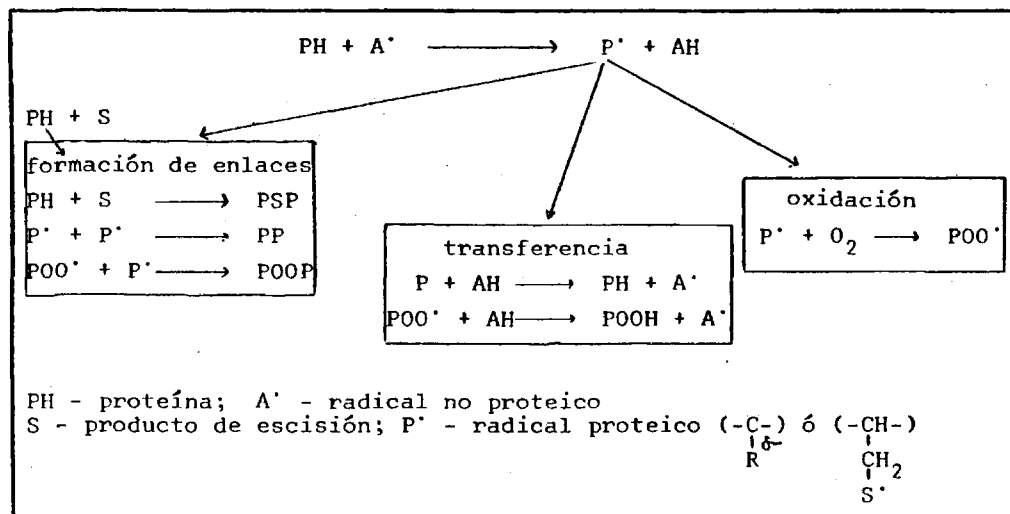


Fig. 4.7. Posible interacción de proteínas con lípidos oxidados (83).

- 2) Enlaces iónicos (79)(80)(84). Se rompen fácilmente por la acción de disolventes polares (80).
- 3) Enlaces físicos (79)(80)(84). Estas interacciones serían debidas a enlaces de hidrógeno entre grupos polares de proteínas y lípidos oxidados, a fuerzas hidrofóbicas entre las cadenas hidrocarbonadas de lípidos y proteínas, y a fuerzas de Van der Waals (84).

Los productos formados en la interacción proteínas-lípidos oxidados son muy variados al ser muchos los grupos funcionales reactivos presentes en ambos tipos de compuestos (Tabla 4:1 (80)). Gardner (79) enumera los residuos de los aminoácidos de las proteínas que son más susceptibles de sufrir algún tipo de alteración por la acción de los lípidos oxidados.

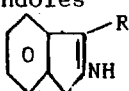

#### Acción de los radicales libres e hidroperóxidos sobre las proteínas

En diversas investigaciones se ha indicado que el deterioro de las proteínas debido a radicales producidos en la oxidación de lípidos, puede ser de mayor importancia que el causado por los productos de descomposición de hidroperóxidos (79)(85)(86).

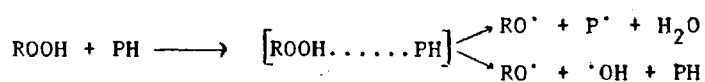
Los lípidos oxidados, en contacto con las proteínas, pueden originar la formación de radicales proteicos (79). La existencia de estos radicales ha sido puesta de manifiesto principalmente por Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) (85)(87). Con esta técnica se han detectado radicales proteicos centrados en el carbono en  $\alpha$  de las proteínas, sobre el nitrógeno en la prolina, radicales cisteílicos en la cisteína o cistina, etc.

TABLA 4.1

Principales interacciones de las proteínas con los lípidos oxidados

Tipo fundamental de un enlace	Grupos reactivos en la fracción proteica	Grupos reactivos en la fracción de lípidos oxidados
Enlaces covalentes	aminos primarios $R-NH_2$ aminos secundarios $R-NH-R'$ Tioles $R-SH$ Sulfuro $R-S-R'$ Disulfuro $R-S-S-R'$ Fenoles $R-\text{C}_6\text{H}_4-OH$ Indoles  Hidroxilos $R-OH$ Enlaces peptídicos $R-CO-NH-R'$ Carboxilos $R-COOH$	hidroperóxidos $R-OOH$ aldehidos saturados $R-CH_2-CHO$ aldehidos insaturados $R-(CH=CH)_n-CHO$ Cetonas $R-CH=CH-COR'$ Cetoalcoholes $R-CHOH-CO-R'$ Dicetonas $R-CO-CO-R'$ Epóxidos $R-CH-CH-R'$ 
Enlaces de hidrógeno		Hidroxilos $R-CH=CH-CHOH-R'$ Dihidroxilos $R-CHOH-CHOH-R'$ Carboxilos $R-COOH$
Enlaces hidrofóbicos	Cadenas hidrocarbonadas $R-(CH_2)_n-R'$	Cadenas hidrocarbonadas $R-(CH_2)_n-R'$

La formación de radicales libres proteicos por la acción de los lípidos oxidados se producen a través de un complejo (88) entre un hidropéroxido (ROOH) de lípido y el nitrógeno o azufre de un aminoácido reactivo de la proteína (PH) (87).



donde:  $\text{RO}^\bullet$  -radical alcoxi;  $\text{}^\bullet\text{OH}$  -radical hidroxilo y  $\text{P}^\bullet$  -radical proteico.

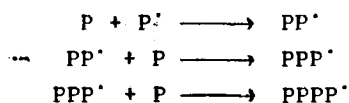
Los radicales libres así como otros productos de la oxidación de lípidos pueden causar polimerizaciones en las proteínas miofibrilares de pescado (58)(62)(85) en hemoproteínas (78) y enzimas (89). La formación de estos polímeros puede justificar el hecho, algunas veces puesto de manifiesto, de que exista una total insolubilización de proteínas miofibrilares sin que aparentemente exista peroxidación de lípidos ni formación de ácidos grasos libres (90). Según Roubal y Tappel (78) hay dos formas de polimerizaciones de proteínas a través de un mecanismo de radicales:

- 1) Polimerizaciones en las que los radicales peróxidos de los lípidos actúan como puentes de unión. Las proteínas reaccionan con el radical lipídico formando dímeros como  $\text{POOROP}$ , trímeros  $\text{POOROPPOOROP}$  y, en general, polímeros  $\text{POOROPPOOROPPOOROP}$ .

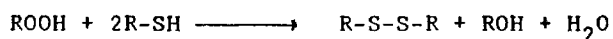
Entre los productos derivados de la oxidación que actúan como puentes de unión entre proteínas para la formación de polímeros están el malonaldehído (62), los aldehídos grasos (67) y en general, los

compuestos que aparecen en los mecanismos propuestos por Sikorski (58)(fig. 4.6), Karel (83)(fig. 4.7).

- 2) Polimerizaciones sin incorporación de lípidos. El proceso es una sustitución homolítica bimolecular o reacción en cadena propagada por radicales libres. Su iniciación se debe a los radicales libres producidos en la peroxidación de los lípidos.



Sikorski (58) y Karel (83) indican también la formación de estos tipos de polímeros. Pokorný y Janiček (86) sugieren que esto es posible también sin que haya intervención de radicales libres.

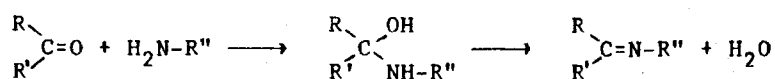


Las acciones indicadas sobre las proteínas de los hidroperóxidos se deben a que pueden reaccionar con diferentes grupos reactivos de aminoácidos. Interaccionan muy rápidamente con grupos  $\alpha$ -amino y  $\epsilon$ -amino (80), oxidan a aminoácidos que contienen átomos de azufre, tales como cisteína (-SH) y metionina (-S-) (86) y atacan a grupos carboxilos de las proteínas (86).

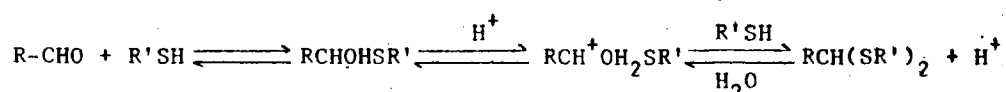
#### Interacción de proteínas con productos secundarios de la oxidación de lípidos

Los aldehidos, las cetonas, las dicetonas, etc., reaccionan con los grupos aminos primarios de proteínas o aminoácidos libres, dando lugar

a la formación de bases de Schiff \*



Los aldehídos también reaccionan con compuestos tiólicos según el siguiente equilibrio (91):



Takama (67) supone que la formación de mercaptanos sucede al reaccionar los grupos -SH de las proteínas con aldehídos de cadena corta (propanal). Basándose en esta interacción así como en la debida a ácidos grasos de cadena corta (ácido caproico), propone un mecanismo de insolubilización de actomiosina durante su conservación a  $-20^\circ\text{C}$  (Figura 4.8). Dicho autor sugiere que la agregación de la actomiosina se debe principalmente a la formación de puentes disulfuro S-S, tanto inter como intramoleculares, así como a los mercaptanos indicados anteriormente.

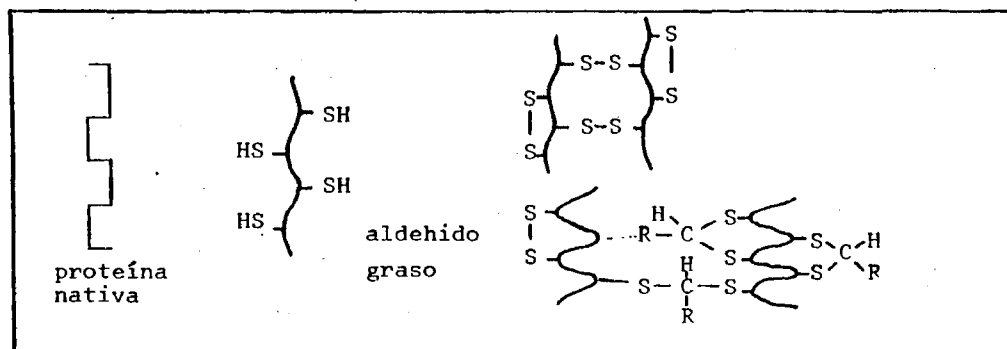


Fig. 4.8. Mecanismo de insolubilización de actomiosina (67).

A través de este mecanismo podemos suponer la formación de polímeros proteicos, si nuevas moléculas de proteínas se van uniendo de forma similar a la descrita. Takama (67) también indica un mecanismo de interacción entre actomiosina de trucha arco iris con ácidos grasos libres de cadena corta procedentes de la oxidación de lípidos.

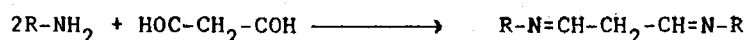
Entre los aldehídos originados en la descomposición de hidroperóxidos merece especial atención el malonaldehído (MA). Este compuesto es un dialdehído de tres átomos de carbono capaz de reaccionar de numerosas formas con las proteínas. Chio y Tappel (92) demostraron que el MA reacciona con aminoácidos dando lugar a la formación de compuestos fluorescentes, así como con ciertas proteínas originando complejos en cuya existencia parecen estar implicados los grupos amino libres (93), tales como  $\epsilon$ -amino de lisina en miosina de trucha (94) y de albúmina de plasma bovino (95). Durante la conservación del arenque al estado congelado, Kuusi y col. (96) indican que la disminución de los grupos libres  $\epsilon$ -amino tiene lugar de la misma manera que aumenta el índice del ácido 2-tiobarbitúrico, este índice nos da idea de la concentración del MA.

Buttkus (94), demostró que el malonaldehído reacciona con miosina en solución a 20°, 0° y -20°C y que la reacción se acelera en el estado congelado. A temperatura ambiente las localizaciones activas de la proteína eran lisina, histidina, tirosina, arginina y metionina. A -20°C, la histidina no es atacada, pero el MA reacciona irreversiblemente con la lisina.

El malonaldehído, dada su bifuncionalidad, puede actuar de puente de



unión entre dos moléculas proteicas, que posean grupos reactivos  $\alpha$  y  $\epsilon$ -amino, o grupos sulfhidrilos (97). Esto ha sido comprobado, en sistemas de modelos formados por ribonucleasa y MA, en ellos se ha detectado la formación de dímeros, trímeros y tetrámeros, en el colágeno, etc. (79). Los puentes de unión se deben a dos bases de Schiff conjugadas (92) que son las responsables de los fenómenos fluorescentes antes indicados.



El malonaldehído puede dar lugar, además, a la formación de enaminas, compuestos que son detectados por Crawford y col. (98) al reaccionar el MA con la glicocola en medio ácido. La reacción transcurre mediante un mecanismo de sustitución nucleófila bimolecular.

Un fenómeno que aparece en los alimentos, como consecuencia de la peroxidación de lípidos en presencia de proteínas es el pardeamiento no enzimático (79). Tanto los radicales libres, como los productos secundarios de la oxidación de lípidos (aldehídos) son responsables de la aparición de este tipo de reacciones (99). Pokorny (80) encuentra una relación lineal entre la extensión de la interacción proteína-aldehído y el grado de pardeamiento. Las reacciones de pardeamiento han sido detectadas en músculo de pescado congelado, por Venolia y col. (100).

Como consecuencia de todo lo anteriormente expuesto, se deduce que las interacciones entre lípidos oxidados y proteínas provocan pérdidas en el valor nutritivo (descenso del valor biológico de las proteínas y alteraciones en la digestibilidad) y en las características organolépti-

cas (aparición de olores y sabores desagradables, coloraciones inadecuadas y alteraciones texturales) de los alimentos (80)(86) que supone su depreciación.

#### 4.1.1.5 Formaldehido (FA)

Durante la congelación y la conservación del pescado al estado congelado, el óxido de trimetilamina (TMAO) puede reducirse enzimáticamente, pasando a dimetilamina (DMA) y formaldehido. Dependiendo de la concentración inicial de TMAO, del tratamiento a que sometamos al pescado fresco antes y durante la congelación, así como las condiciones de conservación, el formaldehido puede reaccionar con las proteínas miofibrilares produciendo modificaciones indeseables en la textura del pescado (58)(90) ya que, dada su reactividad, es capaz de interaccionar con numerosos grupos funcionales de las proteínas. Sikorski (58) ha recopilado las reacciones de este tipo que pueden tener lugar en solución acuosa.

#### 4.2 ENRANCIAMIENTO DE LIPIDOS

Durante la congelación y la conservación al estado congelado de pastas de pescado se producen una serie de transformaciones en los lípidos que causan la aparición de sabores y olores desagradables (olor y sabor a rancio). Los procesos de formación de estos tipos de olores y sabores pueden ser varios, siendo los más importantes la autooxidación y la hidrólisis enzimática. Genéricamente se conocen estos procesos con el nombre de enranciamiento.

En la conservación del pescado, en general, la hidrólisis enzimática carece de importancia por su escasa contribución a la aparición de la rancidez, ya que los ácidos grasos presentes en el pescado son de elevado peso molecular y no dan lugar, como tales, a olores y sabores extraños. La importancia de los ácidos grasos liberados en la hidrólisis radica en su acción insolubilizante sobre las proteínas y en su capacidad de autooxidarse más severamente que los fosfolípidos y los lípidos neutros (101). Además, los ácidos grasos libres, según Catalano y Felice (102) poseen un enérgico poder prooxidante -en grasas y vegetales- que se anula totalmente si se les esterifica o neutraliza.

La rancidez hidrolítica se debe, en general, a la acción de lipasas que actúan principalmente sobre fosfolípidos y triglicéridos, si bien también puede estar causada por efecto de la concentración de sales en los tejidos (103). La acción de las lipasas guarda una correlación estrecha con el pH, la actividad de agua y la temperatura de conservación (a  $-25^{\circ}\text{C}$  se inhibe su actuación (101)). El enranciamiento sólo tiene importancia cuando se conservan las pastas por debajo de  $0^{\circ}\text{C}$ , ya que, a ésta o temperaturas superiores, se alcanza la proteólisis y la fermentación de hidratos de carbono antes de que la rancidez sea significativa (18).

En el pescado congelado y por tanto en las pastas, el desarrollo de la rancidez depende en gran parte, de la temperatura de conservación y de la especie de pescado. Respecto a la temperatura de conservación, la oxidación e hidrólisis de fosfolípidos transcurre rápidamente entre  $0^{\circ}\text{C}$  y de  $-12$  a  $-18^{\circ}\text{C}$ , con una velocidad máxima a  $-4^{\circ}\text{C}$ . Por debajo de

-18°C la velocidad de oxidación disminuye rápidamente. En cuanto a la especie de pescado se puede decir que la oxidación es más rápida en especies grasas ya que además de poseer concentraciones de lípidos más elevadas están menos dispersas por los tejidos (18).

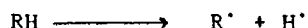
#### 4.2.1 Autooxidación

La autooxidación es un proceso autocatalítico que transcurre por formación de radicales libres. Una vez producido el primer radical libre, su reactividad con el oxígeno provoca su rápida conversión en peróxidos e hidroperóxidos. Estos compuestos son bastante inestables y se puede romper produciendo más radicales libres, originándose, de esta forma, una reacción en cadena. Labuza (18) presenta el proceso de oxidación de lípidos como se indica en la Figura 4.9.

El mecanismo, generalmente aceptado, de oxidación de lípidos, implica la siguiente secuencia de reacciones:

1ª) Iniciación. Supone la aparición de los primeros radicales libres.

La reacción comienza por la presencia de un catalizador, por la temperatura o por cualquier otra circunstancia que actúe sobre la cadena hidrocarbonada de los compuesto lipídicos, para que estos liberen radicales libres R'.



La descomposición de hidroperóxidos, no formados mediante un mecanismo de radicales, puede también provocar el inicio de la autooxidación

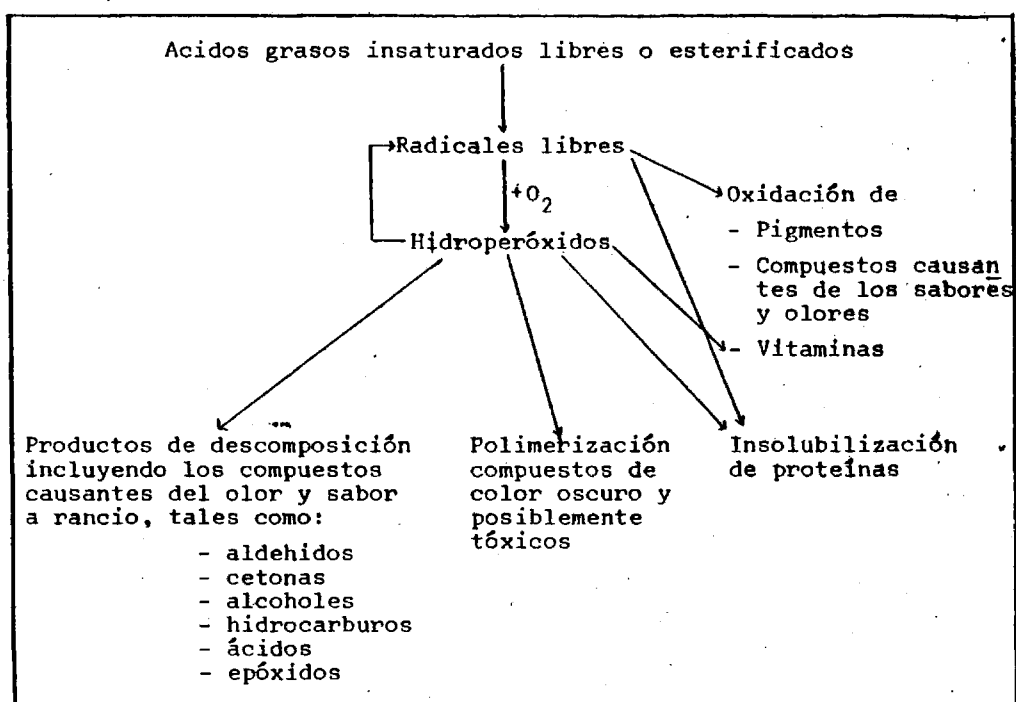
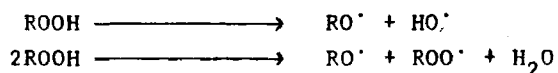
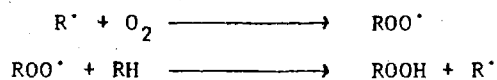


Fig. 4.9. Mecanismo global de oxidación de lípidos

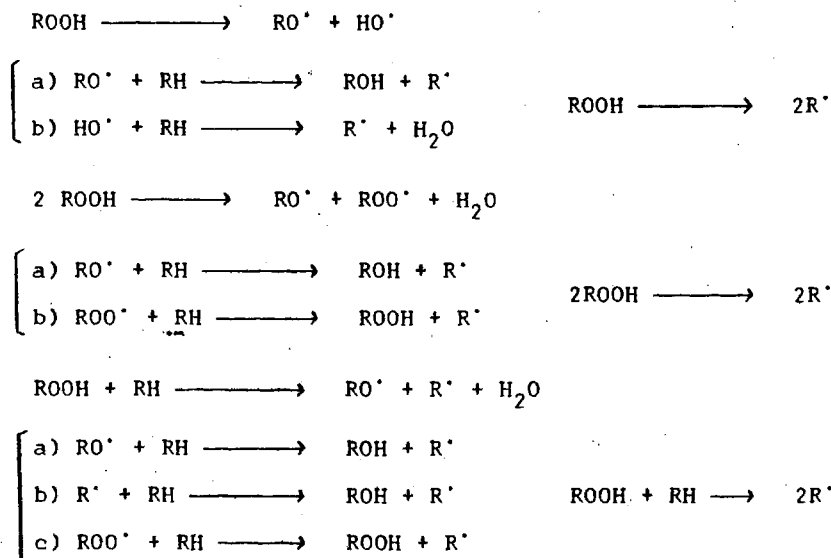


2ª) Propagación. Los radicales libres existentes, dada su gran reactividad, reaccionan rápidamente con el  $\text{O}_2$  para originar radicales peróxidos y alquilos, así como hidroperóxidos



Los radicales libres formados en la descomposición de hidroperóxidos, pueden intervenir en la propagación de la reacción en cadena

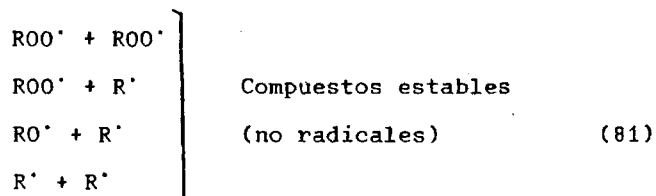
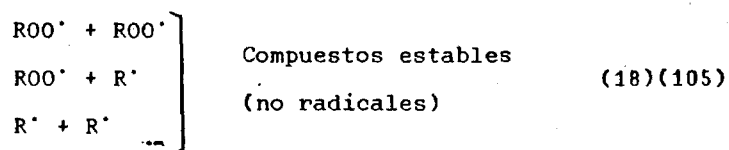
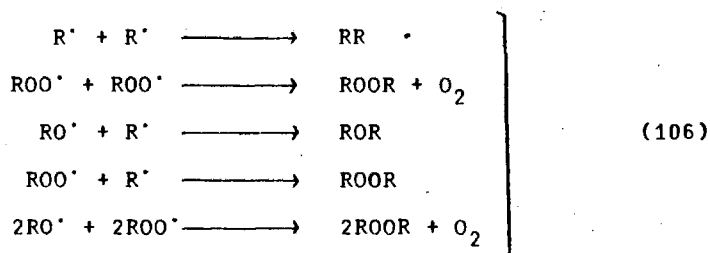
(104). Sería, por tanto, una ramificación de la misma (105)



La importancia de la descomposición de hidroperóxidos en la propagación, depende de su concentración en el medio de reacción.

3<sup>a</sup>) Terminación. Tiene lugar cuando la reacción transcurre con la formación de compuestos estables no radicales. La combinación entre radicales depende de las condiciones específicas en que se desenvuelve el proceso oxidativo. Así, elevadas presiones de  $\text{O}_2$  favorecen las combinaciones de radicales peróxidos ( $\text{ROO}^\cdot$ ), en cambio, las bajas presiones favorecen las reacciones de los radicales alquilo ( $\text{R}^\cdot$ ) y alcóxidos ( $\text{RO}^\cdot$ ) (81).

Han sido propuestos varios esquemas de la terminación de la reacción en cadena, entre los que indicamos los siguientes:



#### 4.2.1.1 Iniciación primaria

Una cuestión de gran importancia en el estudio de la oxidación de lípidos estriba en conocer como se forman los primeros radicales libres o los primeros hidroperóxidos que, en definitiva, van a ser los responsables de la aparición de la rancidez.

El mecanismo clásico propuesto por Farmer y Sutton (107) (Figura 4.10), indicaba la pérdida de un radical  $H^{\bullet}$  correspondiente al carbono en  $\alpha$ , respecto a un doble enlace, de la cadena hidrocarbonada. El hidrógeno en  $\alpha$  es el más lábil debido a la distribución electrónica especial dada la proximidad del doble enlace. No obstante la energía necesaria pa

ra arrancar un H' produciendo la ruptura del enlace C-H es de unas 80 Kcal (106).

Se ha postulado la existencia de unos mecanismos a través de los cuales esta energía disminuye; serían activaciones producidas por la luz, el calor, los metales, ciertos enzimas, etc.

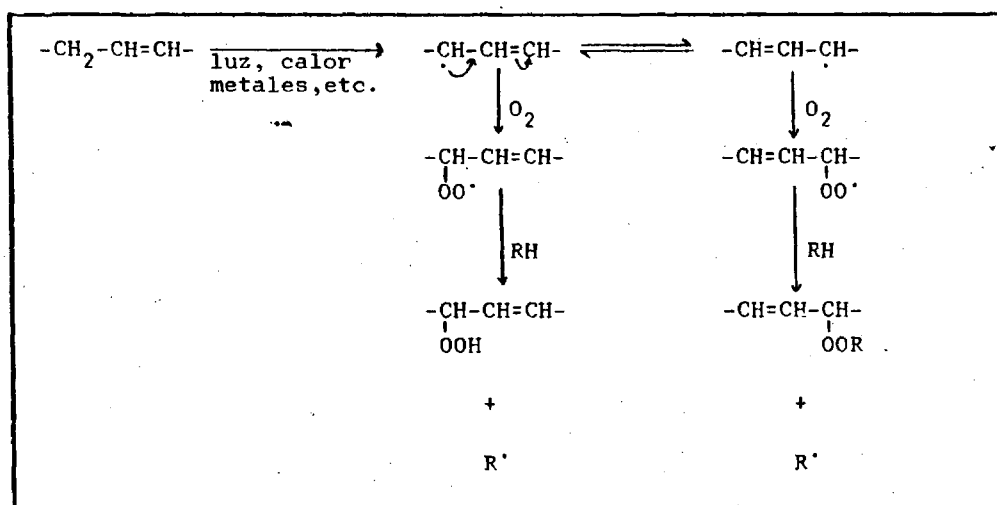


Fig. 4.10. Mecanismo de formación de hidropéroxidos propuesto por Farmer y Sutton (107).

Otros mecanismos postulados para la formación de los primeros hidropéroxidos, suponen la adición directa del oxígeno al doble enlace dando lugar a la formación de un diradical (Figura 4.11)(Figura 4.12) u originando un molóxido (108) (Figura 4.13). La energía requerida para la formación del diradical es menor que para la ruptura del enlace C-H, pero también se considera excesiva, por lo cual haría falta la presencia de agentes activadores.



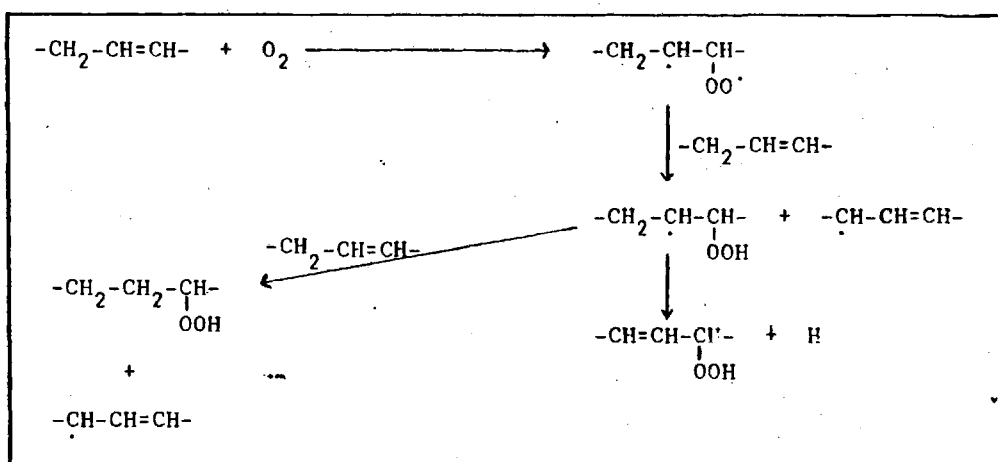


Fig. 4.11. Mecanismo de formación de hidroperóxidos (106).Modificado.

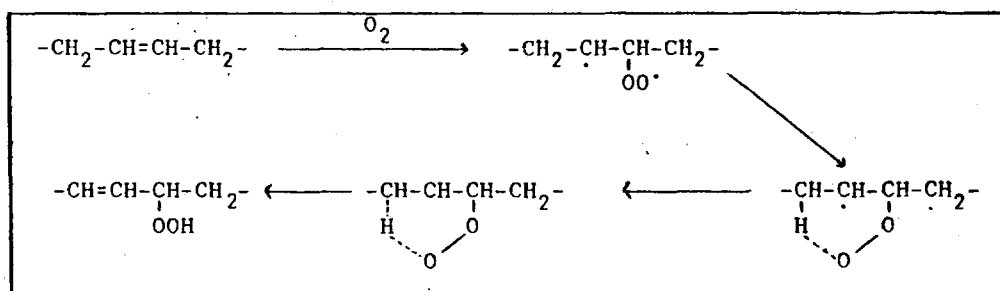


Fig. 4.12. Mecanismo de formación de hidroperóxidos (104)

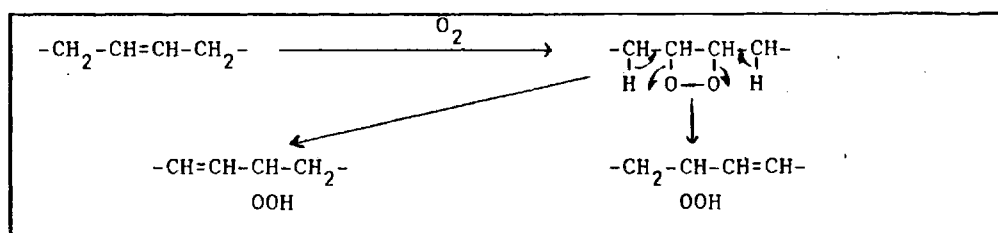


Fig. 4.13. Mecanismo de formación de hidroperóxidos (108).

En el mecanismo de Loury y col (104), (fig. 4.12), la adición del oxígeno al doble enlace no exige mucho aporte de energía, dada la movilidad de los electrones  $\pi$ .

Khan, (109) postula que la formación de hidroperóxidos tiene lugar a través de un complejo activado entre los electrones  $\pi$  del doble enlace y una molécula de oxígeno. El complejo estaría estabilizado por enlaces de hidrógeno (Figura 4.14). Este mecanismo justifica algunos de los cambios conformacionales que ocurren en la formación de peróxidos.

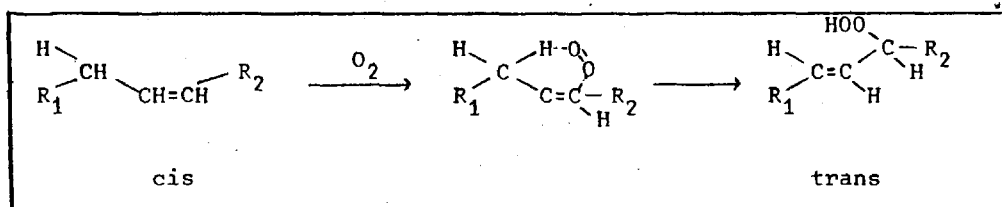
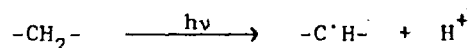


Fig. 4.14. Mecanismo de formación de hidroperóxidos (109).

#### Formación de radicales por acción de las radiaciones ionizantes

Las radiaciones ionizantes son capaces de producir radicales. Actúan sobre las moléculas en general y sobre los lípidos en particular de dos formas: una directa, por la acción de la propia radiación sobre las cadenas hidrocarbonadas debido a su alto contenido energético



La forma indirecta se basa en la acción que sobre los lípidos pueden ejercer los productos de radiolisis del  $H_2O$  (81).

### Fotooxidación

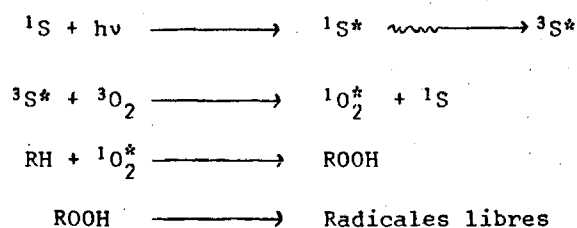
La reacción directa del oxígeno con los lípidos para originar el hidroperóxido, ( $\text{RH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{ROOH}$ ) además de plantear problemas energéticos, ya que la reacción es endotérmica, plantearía problemas de cambio de spín. El estado normal de las moléculas de RH y ROOH es de singlete, en cambio, el de  $\text{O}_2$  es de triplete, en estas condiciones es muy difícil que ocurra la reacción, ya que termodinámicamente no son posibles reacciones en las que el spín no se conserve (110).

El  $\text{O}_2$  en estado singlete puede reaccionar directamente con las moléculas de olefinas puesto que se satisfacen las condiciones energéticas y de spín. El  $\text{O}_2$  en estado singlete reacciona unas 1450 veces más rápido con el linoleato de metilo que el  $\text{O}_2$  normal (111).

La producción de  $\text{O}_2$  al estado singlete, tiene lugar mediante un mecanismo de fotooxidación. Es una reacción fotoquímica en presencia de un sensibilizador y con la ayuda de radiaciones de longitud de onda corta. El oxígeno singlete aunque de vida muy corta, ataca selectivamente a las moléculas orgánicas insaturadas. El mecanismo propuesto por Rawls y Von Santen (112) está indicado en la Figura 4.15. Entre los sensibilizadores más importantes presentes en los alimentos están: riboflavina, clorofilas, pigmentos hemo, etc. (18).

Los metales pueden tener también influencia en la reacción del oxígeno singlete, si bien no son capaces de transformar el  $\text{O}_2$  en su forma activa (113).

Los hidroperóxidos formados por fotooxidación no son conjugados y al



Donde:  ${}^1S$  sensibilizador al estado singlete  
 ${}^1S^*$  " " " " excitado  
 ${}^3S^*$  " " " " triplete excitado  
 ${}^3O_2$  oxígeno en su estado normal de triplete  
 ${}^1O_2^*$  " en estado singlete excitado

Fig. 4.15. Formación de hidroperóxidos por fotooxidación (112).

descomponerse producen los radicales libres necesarios para propagar la reacción en cadena, siendo esta la razón por la que no es posible encontrar entre los productos derivados de la oxidación hidroperóxidos no conjugados.

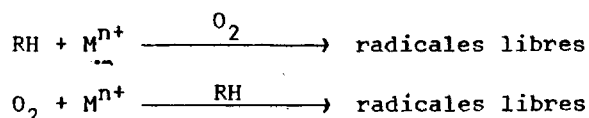
#### Iniciación por metales

La acción de los metales como iniciadores de la reacción en cadena no está clara. Existen varias teorías que sugieren sus posibles mecanismos de actuación, tanto en su estado de valencia mayor, como más bajo. Autores como Brawn (114), Heaton y Uri (115), Sedeláček (116), indican

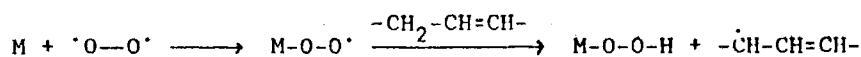
que la iniciación se efectúa por el ataque directo del ión metálico (máxima valencia) sobre la cadena hidrocarbonada.



Asimismo, Ingol (117) sugiere una posible interacción de un ión metálico, en su estado de valencia más bajo, con el sustrato o con el oxígeno para dar radicales libres.

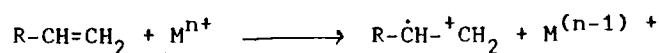


Los metales pueden actuar como transportadores de oxígeno, ayudando en la estabilización de la forma diradical del oxígeno molecular. La asociación del oxígeno con los orbitales no completos del metal favorece su ataque a los grupos más lábiles del sustrato (114).



si bien Waters (113) indica que raramente se forman catalizadores de peróxidos efectivos con estructuras  $\text{M} - \text{O} - \text{O}\cdot$

También podrían actuar mediante el ataque directo al doble enlace de la olefina (118). El ión radical formado podría originar un hidropéroxido que inicie la autooxidación de una manera convencional.



Heaton y Uri (115) postularon que los iones metálicos más efectivos para la iniciación, son los que se oxidan con transferencia de un electrón, hecho que se puede relacionar con la fotooxidación y la teoría del oxígeno singlete, ya que la mayoría de los compuestos que actúan como sensibilizadores, poseen iones metálicos que pueden sufrir estos fenómenos de oxidación. Al mismo tiempo, debido a consideraciones geométricas, son más activos que en su estado libre.

#### Enzimas

Varias enzimas y especialmente las lipooxidasas presentes en muchos alimentos, tienen una específica y poderosa acción catalítica sobre la oxidación de ácidos grasos insaturados que contienen sistemas de dobles enlaces en configuración *cis* separados por grupos metilos.

El mecanismo por el cual se cree que ejercen su actividad catalítica es obligando al ácido graso a adoptar una disposición estereo-específica sobre el enzima (119), de tal manera que éste toma el oxígeno y le transfiere a la localización activa creada sobre la cadena hidrocarbonada formándose un hidroperóxido con actividad óptica, (120). Duden (121), sugiere como mecanismo de oxidación del ácido linoleico por lipoxigenasa el descrito en la figura 4.16.

#### Energía mecánica

Los radicales libres también pueden formarse por aporte mecánico de energía apareciendo, sobre todo, en alimentos que se han sometido a una acción de molienda intensiva. Los efectos son parecidos a los de las radiaciones ionizantes (81).

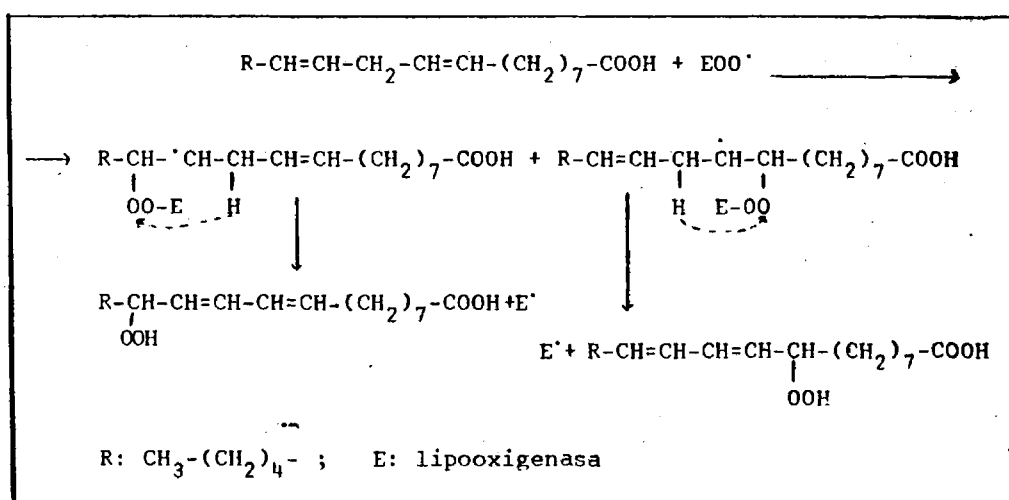


Figura 4.16. Mecanismo de oxidación del ácido linoleico por acción de la lipooxigenasa (121).

Como se ha visto, existen diferentes causas y mecanismos mediante los cuales comienza la autooxidación. Que predominen unos u otros, depende de las condiciones que reúne el medio en que se desarrollan estos procesos.

#### 4.2.1.2 Oxidación de los ácidos grasos

##### Acidos grasos monoénicos

La oxidación de ácidos grasos monoinsaturados y polinsaturados, rinde gran número de hidroperóxidos isoméricos. La ruptura del enlace C-H de un grupo metilo adyacente al doble enlace (Figura 4.10) en un ácido graso monoénico, origina dos posibles radicales, los cuales poseen dos formas resonantes cada uno. Por tanto, existen cuatro posiciones

diferentes donde el oxígeno se puede unir y originar el hidroperóxido, correspondiente (Figura 4.17).

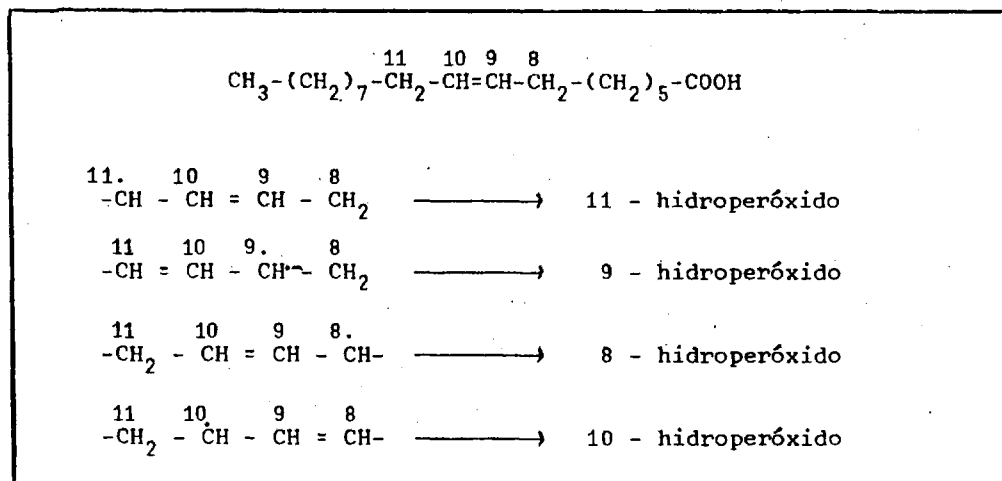


Figura 4.17. Peroxidación del ácido oleico.

Privett y Nickel (122) estudiando la autooxidación del oleato de metilo detectan la presencia de los cuatro isómeros, indicados y en las mismas proporciones. Este hecho corrobora la teoría de Farmer y Sutton.

Además de los monohidroperóxidos, se ha observado que las cadenas monoinsaturadas son capaces de fijar más de una molécula de oxígeno, originando poliperóxidos, (123).

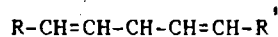
#### Ácidos grasos poliinsaturados

La oxidación de los ácidos poliénicos se inicia más rápidamente y procede con mayor celeridad que la oxidación de los ácidos moninsaturados.

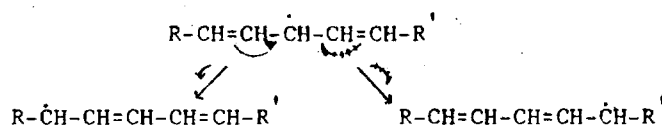


La velocidad de oxidación no es una función lineal del número de insaturaciones, sino que se incrementa drásticamente al aumentar el número de dobles enlaces (18). Según Enser (124), la sensibilidad a la oxidación de los ácidos oleico ( $C_{18:1\omega 9}$ ), linoleico ( $C_{18:2\omega 6}$ ), y linolénico ( $C_{18:3\omega 3}$ ) es 1 : 12 : 100, respectivamente.

Dada la estructura pentadiénica ( $R-CH=CH-CH_2-CH=CH-R'$ ) de la inmensa mayoría de los ácidos grasos polinsaturados de los lípidos naturales, los enlaces C-H del grupo metilo situados entre los dos dobles enlaces, son especialmente lábiles. Debido a esto, se originan radicales libres localizados en dicho grupo metilo.



El radical formado es inestable y sufre una reestructuración electrónica para dar lugar a otro radical mucho más estable que contiene un sistema de dobles enlaces conjugados.



Cada sistema pentadiénico, puede originar tres posibles radicales, si bien los más probables son los que poseen un sistema diénico conjugado.

Basándose en la identificación de los productos de descomposición de hidroperóxidos, gran número de investigadores (125), (126), (127), (128), corroboran el mecanismo anteriormente descrito. Dentro de los hidroperóxidos más probables (sistema de dobles enlaces conjugados),

parece que el que existe en mayor proporción relativa es aquél cuya función hidroperoxídica está más alejada del carbono carboxílico (104), ésto quizás es debido, a que de alguna forma se favorece su formación frente a los demás o que poseen mayor estabilidad, (129).

Otras formas de autooxidación propuestas en la bibliografía son, la formación de hidropéroxidos situados en el carbono en  $\alpha$  (130) o en  $\beta$  (131) respecto al grupo carboxílico.

Además de los monohidropéroxidos ya indicados, los ácidos grasos polinsaturados pueden formar polipéroxidos, así como péroxidos cíclicos (125), mediante la fijación de varias moléculas de oxígeno sobre su cadena.

#### Oxidación de ácidos grasos saturados

Los ácidos grasos saturados que contienen los alimentos pueden considerarse no reactivos por debajo de los 50°C (18) y por tanto, no susceptibles de ser oxidados, si bien Brodnitz (132), indica, que sí lo son en presencia de compuestos oxidados u oxidables que generen radicales libres. Para alcanzar valores apreciables de péroxidos y productos secundarios en la autooxidación de los ácidos láurico y esteárico, hace falta someterlos a temperaturas entre 130 y 150°C. La autooxidación de estos ácidos puede transcurrir mediante la formación de un hidropéroxido sobre el carbono en  $\beta$  respecto al carboxílico, evolucionando posteriormente a una metilcetona (106), o sobre el carbono en  $\alpha$ , originando un  $\alpha$ -hidropéroxido, que por descomposición forma un cetoácido (130).

#### 4.2.1.3 Descomposición de hidroperóxidos

Los hidroperóxidos formados en el transcurso de la oxidación se descomponen inducidos por los mismos factores que han favorecido la iniciación de la reacción en cadena.

Los productos resultantes de la degradación de hidroperóxidos son aldehídos, cetonas, alcoholes, ácidos, etc., entre los que se encuentran los responsables del mal sabor y olor típico de los lípidos oxidados. Estas degradaciones provocan una pérdida en la aceptabilidad del alimento, reduce su valor nutritivo, y por último, plantean problemas de toxicidad.

La porción de hidroperóxidos descompuestos que da lugar a la aparición de olores y sabores típicos de la rancidez, es muy pequeña, pues concentraciones del orden de partes por millón (ppm) e incluso inferiores de los compuestos carbonílicos de bajo peso molecular, son suficientes para que el alimento sea inaceptable. La proporción de lípidos capaces de sufrir la autooxidación se considera que no supera en ningún caso el 10% de las moléculas insaturadas (134), no obstante se alcanzan concentraciones límite solo con oxidar la millonesima parte de los lípidos presentes (18).

De los muchos compuestos capaces de originar sabores y olores indeseables, no todos lo hacen con igual intensidad y características. Evans y col (135), indican las concentraciones a las que son detectables organolépticamente algunos de los compuestos responsables del enranciamiento. Se han identificado gran número de los productos de descompo-

sición de hidroperóxidos (más de 160), algunos de los cuales se utilizan como índices de autooxidación.

El desarrollo de la reacción de oxidación en función del tiempo, en los alimentos está indicada en la Figura 4.18.

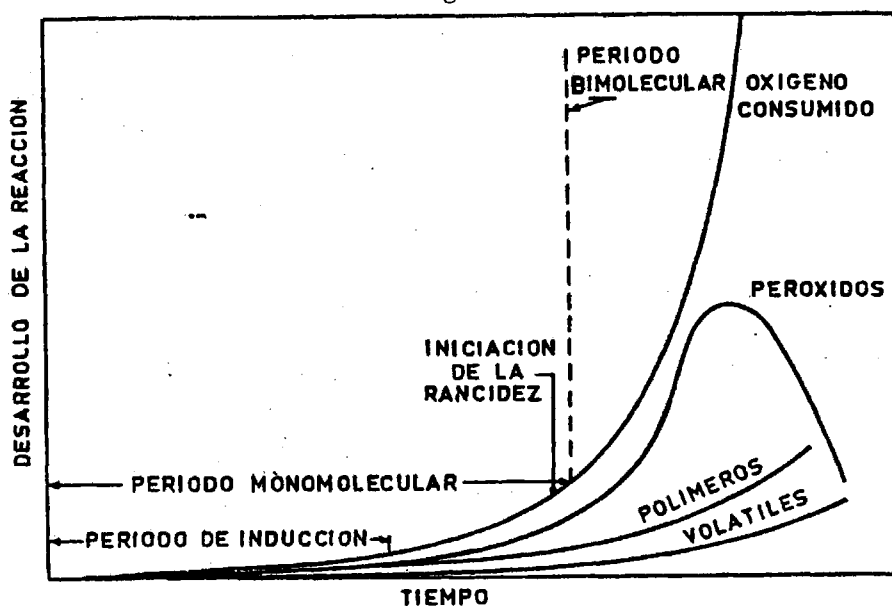


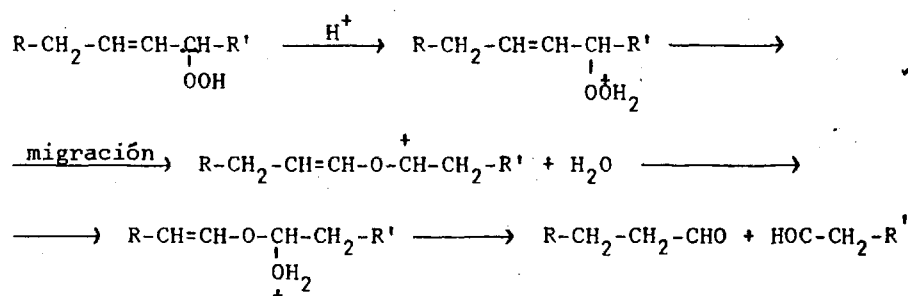
Fig. 4.18.- Evolución de la oxidación en función del tiempo (18)

Los diferentes mecanismos de rotura de hidroperóxidos han sido postulados en base a evidencias indirectas surgidas al oxidar ácidos grasos libres, sus ésteres o lípidos en general. Una vez identificados los productos resultantes, se justifica su formación mediante un posible mecanismo de degradación.

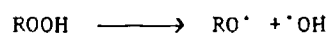
Los mecanismo de descomposición de hidroperóxidos pueden ser de dos ti

pos: heterolítico o iónico y homolítico o por radicales, dándose uno u otro en función, fundamentalmente, de la estructura molecular del hidroperóxido, de su concentración, y de los catalizadores presentes en el medio.

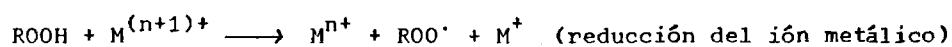
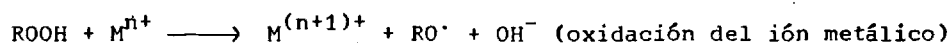
La degradación iónica está catalizada por ácidos fuertes, y depende de la capacidad migratoria de un grupo que forma parte del hidroperóxido, desde un átomo de carbono a uno de oxígeno (126).



Mucho más importantes que la descomposición iónica, es la homolítica, generadora de radicales libres  $\dot{\text{O}}\text{H}$  y  $\text{R}\dot{\text{O}}$ . Este tipo de roturas son inducidas por radicales libres, catalizadores, luz, calor, etc, (136).

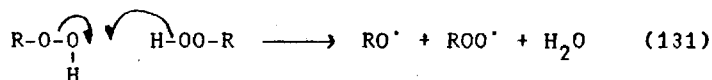


Los metales capaces de existir en dos estados de valencia catalizan esta reacción, transfiriendo un electrón al hidroperóxido (136).

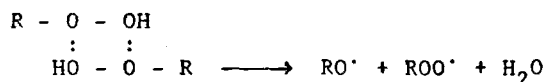


Cuando la concentración de hidroperóxidos es baja, la descomposición

se lleva a cabo por una reacción monomolecular ( $\text{ROOH} \longrightarrow \text{RO}^\cdot + \cdot\text{OH}$ ), siendo esta vía la más usual en muchos productos alimenticios. A medida que avanza la oxidación y aumenta la velocidad de formación de hidroperóxidos, aumenta también su concentración, y por tanto, su velocidad de descomposición, hasta tal punto que el mecanismo de degradación de estos compuestos pasa de ser monomolecular a bimolecular, disminuyendo la velocidad neta de aparición de hidroperóxidos. Esta velocidad neta llega a anularse en el máximo (Figura 4.18) e incluso se hace negativa (mayor velocidad de descomposición que de formación) (137). Para entonces ya se ha alcanzado la rancidez y los alimentos en estas condiciones son inaceptables (18).



La descomposición bimolecular es exactamente igual a la suma de las dos reacciones de descomposición monomolecular catalizadas por metales. A concentraciones elevadas, los hidroperóxidos tienden a asociarse mediante enlaces de hidrógeno, fenómeno que también ocurre cuando la temperatura es baja (106).



Los hidroperóxidos además de descomponerse, pueden sufrir otros tipos de transformaciones, dando lugar a la formación de cetonas (104), (105) epóxidos y alcoholes (105).

- Reacciones del radical libre alcóxido (RO<sup>•</sup>)

La evolución del RO<sup>•</sup> descrita por numerosos autores (18), (104), (106), (116), puede dar lugar a la formación de nuevos radicales libres, al mismo tiempo permite justificar la aparición de gran número de compuestos tales como ácidos, cetonas, aldehidos, alcoholes, etc. (Figura 4.19)

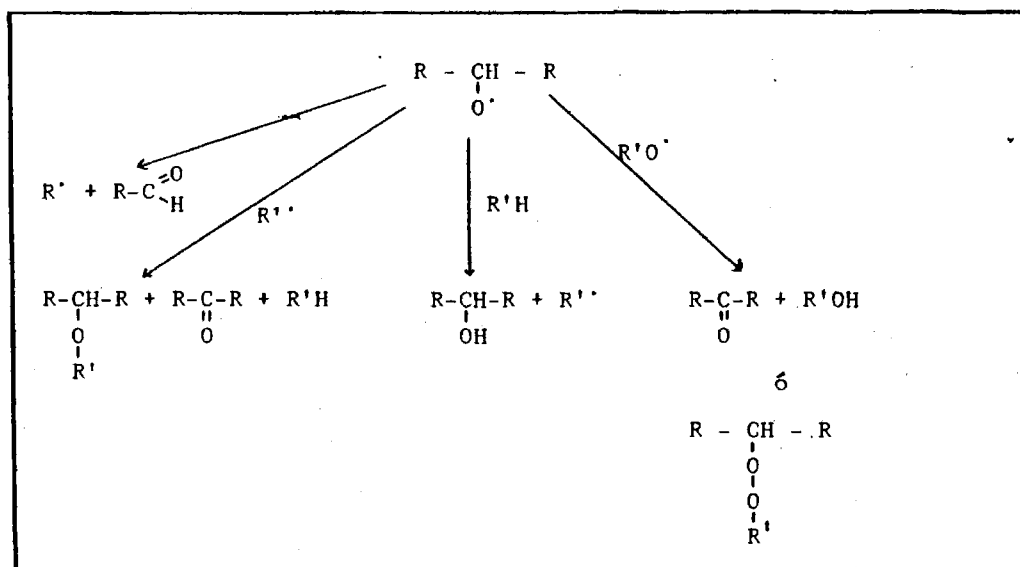


Figura 4.19. Evolución del radical alcóxido

- Reacciones del radical libre peróxido (ROO<sup>•</sup>)

El radical libre peróxido formado en la descomposición bimolecular de hidroperóxido, puede sufrir varias transformaciones, originando radicales libres alcóxidos, epóxidos, peróxidos, etc. (Figura 4.20), (18), (104), (116), (136), (138).

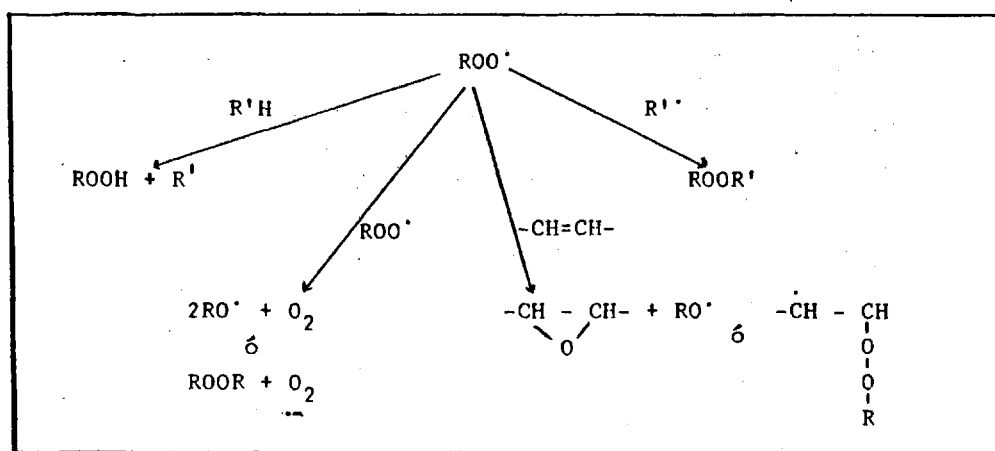


Figura 4.20. Evolución del radical peróxido

#### - Reacciones del radical libre alquilo ( $\text{R}^\bullet$ )

Los radicales libres  $\text{R}^\bullet$  formados a lo largo de todo el proceso, tienen una gran importancia en la evolución de la reacción en cadena de la autooxidación. Sus reacciones pueden originar nuevos radicales libres, así como alcoholes, alcanos, alquenos, alquinos, etc. (Figura 4.21) (128), (116), (138), (139).

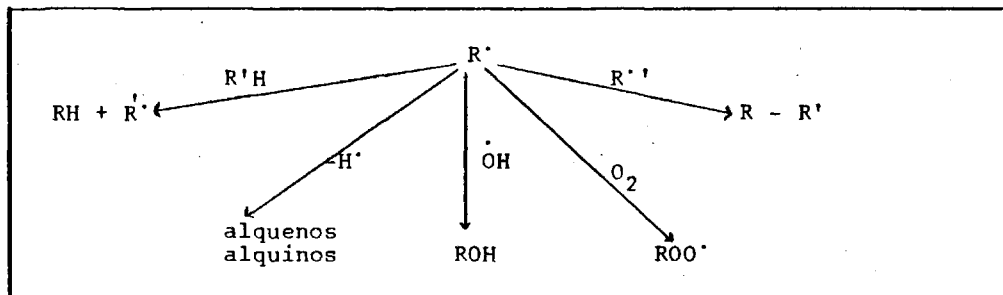


Figura 4.21. Evolución del radical alquilo



Con los mecanismos indicados hasta ahora, no se pueden explicar la gran cantidad de compuestos originados en un sistema autooxidación, ni tampoco justificar como otros productos que debieran aparecer en el medio no lo hacen. En vista de esto, se ha sugerido que algunos de los compuestos que se forman durante el proceso oxidativo, son consecuencia de la oxidación de los productos primarios de descomposición de hidroperóxidos. Por tanto, es de sumo interés estudiar las posibles transformaciones de dichos productos y elucidar los mecanismos de formación del resto de los compuestos hallados en el sistema autooxidado.

La oxidación posterior de los aldehídos, cetonas, alcoholes, etc. es capaz de dar lugar a la formación de todos los compuestos identificados en la peroxidación de lípidos.

#### - Oxidación de aldehídos

Los aldehídos formados en el transcurso de la autooxidación, pueden sufrir varias transformaciones (106), (140). Por la acción de un iniciador se originan radicales libres peróxidos y perácidos (Figura 4.22).

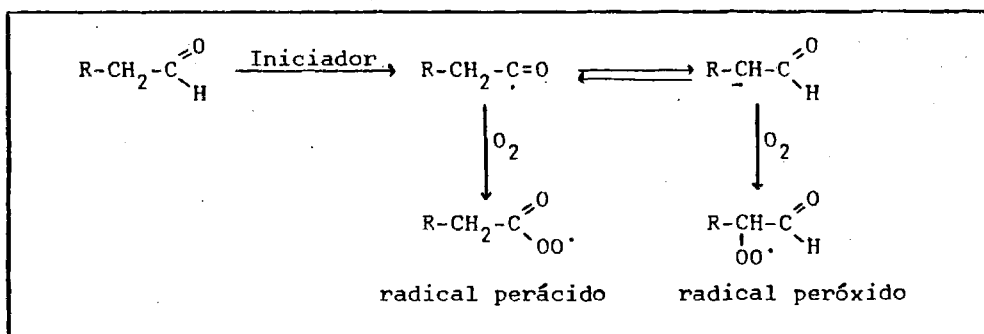
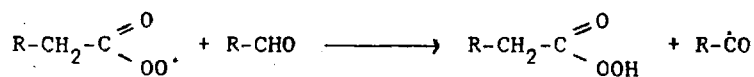


Figura 4.22. Formación de radicales libres peróxidos y perácidos a partir de aldehídos.

La evolución de los nuevos radicales formados originan gran número de productos diferentes.



Las reacciones y descomposición de los perácidos e hidropéroxidos de aldehído originan ácidos, alcoholes, aldehídos, alcanos, alquenos, etc de bajo peso molecular.

De forma general, la descomposición de aldehídos se puede representar por la ecuación secuencial indicada por Loury y Forney (104). Un hidropéroxido P origina un aldehído  $A_1$  y éste origina nuevos aldehídos, cetonas, ácidos, etc., siendo el último término de la cadena el etanal, cuya oxidación, da ácido acético, (Figura 4.23).

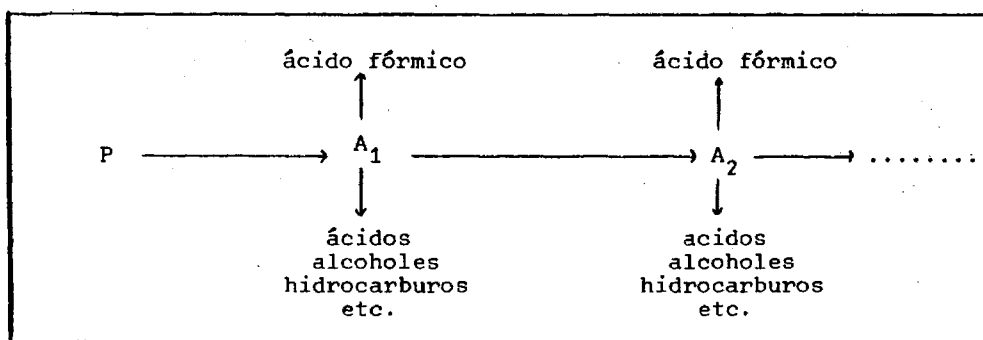


Figura 4.23. Descomposición secuencial de aldehídos (104).

Los aldehídos originados son tanto saturados como insaturados. Los aldehídos monoinsaturados identificados localizan su insaturación fundamentalmente en las posiciones 2 ó 3 de la cadena hidrocarbonada. De la misma forma los diinsaturados la sitúan en las posiciones 2, 4

y 3, 6 y los triénicos en las 2, 4, 6 y 3, 6, 9.

Estudio especial merece el aldehído malónico (MA), cuya concentración determinada por su reacción con el ácido 2-tiobarbitúrico se utiliza como índice de rancidez.

Existen diferentes vías de formación de malonaldehído. Este compuesto puede aparecer como producto de degradación de 2-alquénicos y 2,4-alcadiénicos. También a partir de la autooxidación de ácidos grasos poliinsaturados, (Figura 4.24), (141).

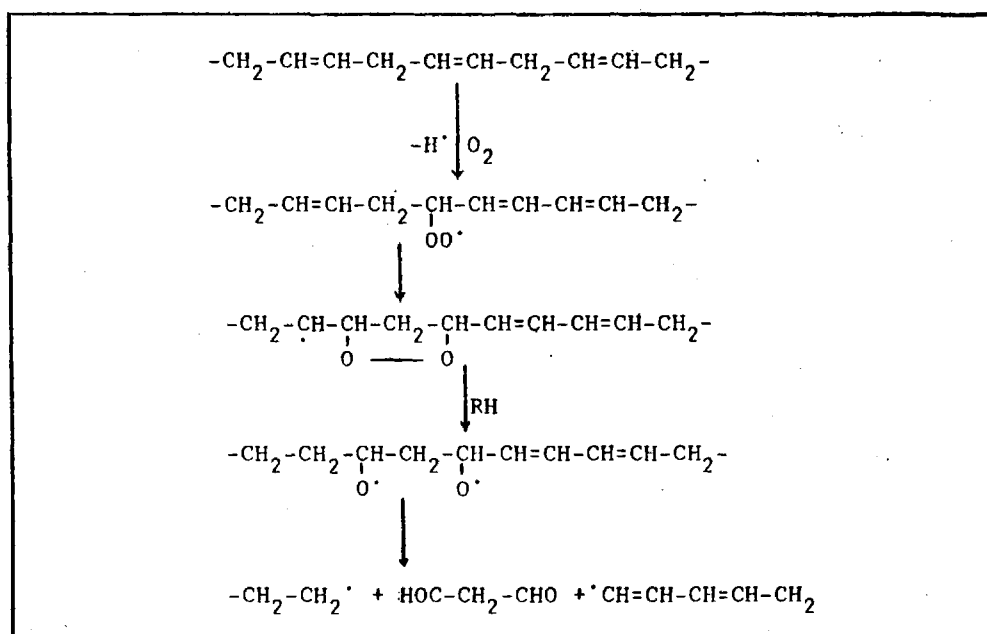


Figura 4.24. Formación de MA a partir de ácidos poliinsaturados (141)

La formación de dihidroperóxidos en los ácidos grasos polinsaturados y su evolución posterior, justifica también la presencia de aldehído malónico, (Figura 4.25), (125).

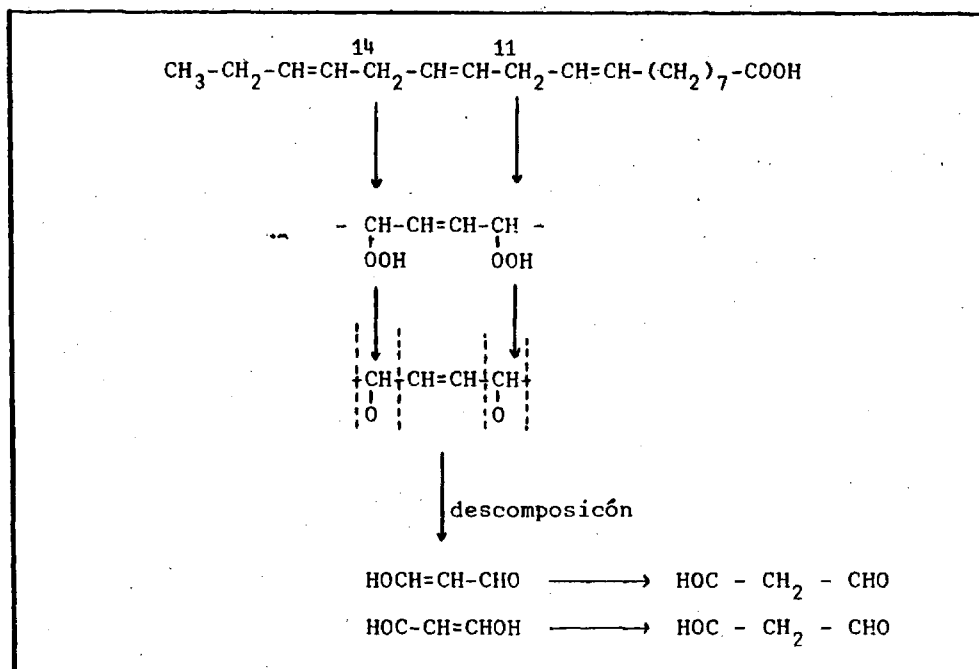


Figura 4.25. Formación de MA a partir del ácido linolénico (125).

Un estudio más detallado de la formación de este compuesto ha sido publicado por Dhale y col (141) y Sinnhuber y Yu (142).

#### 4.2.1.4 Factores que influyen sobre la autooxidación de lípidos

Los alimentos, dada su complejidad, poseen un gran número de compuestos capaces de influir sobre los procesos autoxidativos de los lípidos.

Entre los más importantes están las proteínas y aminoácidos, los metales y el agua.

#### 4.2.1.4.1 Proteínas y aminoácidos

La autoxidación de lípidos está inhibida por la acción de gran número de proteínas (99), (143), (144). La menor oxidación que sufren los lípidos cuando están formando parte del músculo, respecto de la que sufre cuando son extraídos (de 5 a 10 veces) (145), se supone es debido al efecto que ejercen las proteínas y otros componentes musculares sobre el proceso oxidativo de los lípidos (18).

El mecanismo mediante el cual las proteínas se valen para llevar a cabo su efecto antioxidativo puede ser doble, uno directo y el otro indirecto, según actúen sobre el mismo proceso de autoxidación o sobre algún sistema capaz de alterarlo.

- a) Efecto directo, es debido a la acción de las proteínas sobre alguna de las etapas que configuran el mecanismo de autoxidación.

Las proteínas, al ser capaces de interaccionar con productos intermedios de la oxidación (80), (83), (99), dificultan la propagación y favorecen la terminación de la reacción en cadena.

- b) Efecto indirecto, supone la modificación de la autoxidación a través de la interacción de las proteínas con determinadas sustancias, como iones metálicos, capaces de catalizar la oxidación (146), (147) (148). Algunos compuestos intermedios de las reacciones de Maillard, poseen también propiedades antioxidativas.

### - Aminoácidos

Los aminoácidos, por sí mismos, pueden tener tanto efectos antioxidantes, (149), (150), (151), (152), como prooxidantes (150), (153).

- a) Efectos antioxidantes: los aminoácidos pueden actuar como sinérgicos (por su capacidad de quelar metales) y como antioxidantes primarios (por donación de electrones) (154).

Según Karel y col. (152) su actividad antioxidativa se manifiesta solo durante el período de inducción o en estados iniciales de oxidación, en cambio Marcuse y Frediksson (151), indican que los aminoácidos solo afectan a la velocidad de oxidación después del período de inducción.

- b) Efectos prooxidantes: están poco estudiados y parecen debidos a la formación de complejos activos, entre ciertos aminoácidos y algunos compuestos presentes en el medio de reacción, durante la descomposición de hidroperóxidos.

Que los aminoácidos ejerzan uno u otro efecto no depende solo de su propia naturaleza, sino también de su concentración, del pH del medio, de la naturaleza del sustrato así como de otras propiedades del sistema (150).

### - Hemoproteínas

La mayoría de las hemoproteínas nativas, tales como hemoglobina, mioglobina, catalasa, peroxidasa y citocromo C, presentan actividad catalítica no enzimática sobre la oxidación de lípidos.

La acción catalítica de las hemoproteínas está situada en el hierro porfirínico (155), siendo más importante para dicha acción la estructura del anillo porfirínico que el estado iónico del metal (18). Sobre este punto hay serias divergencias entre los investigadores.

La acción catalítica puede llevarse a cabo mediante varios mecanismos. En presencia de luz y oxígeno, las hemoproteínas pueden catalizar la iniciación de la autooxidación debido a su capacidad de formar oxígeno al estado singlete ( $^1O_2$ ), originando hidroperóxidos (156). Por otra parte favorecen la descomposición homolítica de hidroperóxidos, quizás mediante la formación de complejos entre el peróxido y el núcleo hemínico (18).

Dependiendo de la porción proteica de estos tipos de compuestos, su actividad catalítica es diferente. El orden de reactividad no enzimática debido a hemoproteínas va en razón inversa al tamaño molecular de su porción proteica: Citocromo C > hemoglobina > catalasa (18). En músculo de bacalao homogenizado, el orden de reactividad es catalasa > hemoglobina > mioglobina > hemina (157). El proceso prooxidativo de las hemoproteínas se ve afectado por algunos factores como el pH (147) (155), (158), (159), (160), la presencia de compuestos de azufre (147), (158), (159), de agentes reductores (147), (158), (159), (161), de agentes quelantes (147), (158), (159), etc.

Bajo determinadas condiciones los compuestos hemínicos pueden actuar como antioxidantes en vez de como prooxidantes. Su comportamiento depende de la concentración en el medio de reacción, (106), (155), (162), (163). Existe una relación crítica lípidos-hemoproteínas tal que por

debajo de ella, los compuestos hemo son prooxidantes y por encima, provocan un aumento del período de inducción del sistema a oxidar, es decir, actúan como antioxidantes. La relación crítica lípidos-hemo proteínas varía según el sistema en el que se desarrolla la oxidación.

El mecanismo por el cual se podría explicar las propiedades antioxidativas de los compuestos hemo, se basa en la formación de complejos estables, entre peróxidos y radicales libres con los grupos hemo, durante los comienzos de la reacción en cadena (163), o a través de la formación de complejos hemo-ácidos grasos, de tal manera, que se reduce la concentración efectiva de lípidos, y por tanto, se prolonga el período de inducción (162).

#### 4.2.1.4.2 Metales

El efecto catalítico de los metales sobre la autooxidación de lípidos ha sido demostrado por diversos autores, en sistemas de lípidos puros (116), (138), (147), y formando parte de sistemas biológicos tales como músculos de pescado (164), tejidos de rata (165), aceites y lípidos de origen marino (166), músculo de vaca (158) y (159), etc.

Los metales de transición que poseen dos o más estados de valencia con potenciales redox adecuados entre sí (cobalto, hierro, cobre, níquel y manganeso), disminuyen el período de inducción e incrementan los niveles de oxidación.

Los metales pueden afectar a la oxidación en las tres etapas del proceso: iniciación, propagación y terminación.



#### - Iniciación

Los iones metálicos pueden dar lugar a la formación de los radicales libres iniciales, como se ha indicado.

#### - Propagación

La descomposición de hidroperóxidos es catalizada muy efectivamente por estos compuestos. Al mismo tiempo los iones metálicos favorecen la formación de ácidos, oxipolímeros, polímeros, productos secundarios (116) y alcoholes (113), así como la descomposición de cetonas (116), (167), ácidos (113), aldehídos (167) y alcoholes (113).

#### - Terminación

Los metales pueden transformar radicales libres en compuestos iónicos disminuyendo, por tanto, la concentración de los propagadores de la reacción en cadena (117), (168), (169). También son capaces de eliminar hidroperóxidos del medio de reacción (138).

Tanto los efectos prooxidativos (etapas de iniciación y propagación) como los antioxidantes (terminación), dependen de gran número de variables, tales como el pH, la concentración y estado del catalizador, la presión de  $O_2$ , presencia de otros compuestos, etc.

Un hecho a destacar, es que el efecto prooxidante de los iones metálicos se transforma en una inhibición de la oxidación cuando actúan en concentraciones elevadas. Existe una relación crítica de la concentración de metales respecto al sustrato oxidable por debajo de la cual el ca-

ti3n actúa como prooxidante y por encima como antioxidante (117).

El concepto de concentraci3n crítica puede ser importante en la oxidaci3n de lípidos de alimentos, ya que en ellos la concentraci3n efectiva de compuestos oxidables es baja y por tanto la concentraci3n crítica también lo es. Pequeñas variaciones en la concentraci3n de iones metálicos o en la composici3n de lípidos pueden producir grandes diferencias de estabilidades frente a la autooxidaci3n.

#### 4.2.1.4.3 Agua

El agua puede tener efectos antioxidantes y efectos prooxidantes dependiendo de la actividad de agua que tengan los alimentos, (Figura 2.3).

Labuza (170) indica los mecanismos por los que el agua puede actuar sobre la autooxidaci3n, que permiten explicar totalmente su influencia.

Los efectos antioxidantes pueden deberse a:

La disminuci3n de la concentraci3n efectiva de metales por hidrataci3n.

La disminuci3n de la concentraci3n efectiva de hidroperóxidos al interaccionar con ellos mediante enlaces de hidrógeno.

La reacci3n con agua de ciertos catalizadores metálicos con los que forma compuestos insolubles (81).

La diluci3n de los iones metálicos en contacto con los lípidos.

La recombinación de radicales libres o a su reacción con otros compuestos existentes en el medio de reacción.

Los efectos prooxidantes pueden deberse a:

La mayor movilidad de los catalizadores en presencia de altos contenidos en agua, por encima de la capa monomolecular.

La disolución de prooxidantes cuya acción no era manifiesta por estar precipitados.

Un engrosamiento de la matriz sólida de los alimentos, que pone al descubierto nuevas localizaciones susceptibles de sufrir procesos oxidativos.

Teniendo en cuenta los posibles efectos del agua sobre la oxidación de lípidos, se puede justificar fácilmente la curva que relaciona la actividad del agua con la autooxidación, (Figura 2.3).

**ADITIVOS PROTECTORES FRENTE  
A LAS ALTERACIONES**

## 5. ADITIVOS PROTECTORES FRENTE A LAS ALTERACIONES

Como se ha indicado anteriormente, una de las grandes ventajas que presentan las pastas de pescado, es que permiten la adición en condiciones óptimas de sustancias que influyen en la obtención de productos alimenticios de mayor calidad. Estas sustancias o mezclas de ellas, que se añaden a los alimentos con el fin de mejorar cualquier aspecto de producción, conservación o empaquetado, se les conoce genéricamente como aditivos (171).

Los principios generales para el uso de los aditivos en la alimentación están recogidos en los informes emitidos por el programa conjunto de la FAO y la OMS (172).

Los aditivos utilizados más corrientemente en las pastas de pescado, por una parte tratan de minimizar las alteraciones proteicas (protectores proteicos y ligantes de agua), y por otra, retardar al máximo el enranciamiento (protectores lipídicos).

### 5.1 PROTECTORES PROTEICOS

Los cambios más importantes que experimentan las proteínas durante la congelación y la conservación al estado congelado de las pastas de pescado se producen en la miosina y la actomiosina, por esto, numerosos autores se han dedicado al estudio de sustancias crioprotectoras que actúan sobre la actomiosina.

Como protectores proteicos se han empleado gran número de compuestos de diversa naturaleza, siendo los más importantes los aminoácidos y sus derivados, los ácidos carboxílicos y sus sales, los carbohidratos, etc. (Tabla 5.1).

El mecanismo exacto de actuación de estos compuestos es desconocido, aunque parece que estas sustancias que deben ser polifuncionales, pueden unirse a las proteínas por uno de sus grupos funcionales mediante enlaces iónicos, de hidrógeno o S-S, mientras que el otro o los otros grupos funcionales pueden hidratarse (173). Estas alteraciones hacen posible la protección de las proteínas durante la congelación y la conservación al estado congelado.

## 5.2 LIGANTES DE AGUA

En la industria alimentaria se han utilizado como ligantes de agua numerosos compuestos. Desde el punto de vista estructural estas sustancias son muy variadas, siendo las más importantes los polisacáridos (tales como los alginatos, el agar y el carragén), las proteínas (gelatinas, caseína, caseinato, suero de leche y ciertos derivados de la soja) y los polifosfatos (7).

Quizás uno de los aditivos más empleados para este fin sean los polifosfatos. Además de su acción como protector proteico, la adición de estos compuestos incrementa la capacidad de retención de agua de las pastas, si bien su acción solamente es efectiva si las proteínas están sin desnaturalizar y no se han producido alteraciones oxidativas o microbiológicas (180).

TABLA 5.1

Principales crioprotectores utilizados

Compuestos	Medio de actuación	Autor
<u>Aminoácidos y análogos</u>		
GluNa, AspNa, Cys, $\alpha$ -Ala, ácido $\beta$ -aminobutírico, acetil-glicina y EDTA	Actomiosina aislada de músculo de carpa (AMC) conservada a $-30^{\circ}\text{C}$ .	Noguchi y Matsumoto (174)
GluNa	AMC y en pastas de músculo de caballa (PMC) a $-20^{\circ}\text{C}$	Noguchi y Matsumoto (175)
GluNa	AMC a $-20^{\circ}\text{C}$	Tsuchiya y col. (176)
Pro, Cys y Glu-Cys-Gly	AMC a $-20^{\circ}\text{C}$	Noguchi y Matsumoto (60)
GluNa, AspNa y ClH-Lys	PMC a $-20^{\circ}\text{C}$	Noguchi y col. (177)
<u>Hidratos de Carbono</u>		
Sorbitol y glucosa	PMC a $-20^{\circ}\text{C}$	Noguchi y col. (177)
Glucosa, fructosa, sacarosa, lactosa, glicerol, etilen-glicol, sorbitol, ácido glucónico, etc.	AMC a $-30^{\circ}\text{C}$	Noguchi y col. (178)
<u>Ácidos carboxílicos y sus sales</u>		
Las sales sódicas de los ácidos malónico, maleico, cítrico, málico, etc.	PMC a $-20^{\circ}\text{C}$	Noguchi y col. (177)
Ácidos malónico, maleico, láctico, málico, tartárico, etc.	AMC a $-30^{\circ}\text{C}$	Noguchi y Matsumoto (179)

El mecanismo por el cual los fosfatos y polifosfatos aumentan la hidratación del músculo no está muy claro, no obstante, puede contribuir a ello los cambios de pH, los efectos producidos por la modificación de la fuerza iónica, así como interacciones específicas del anión fosfato con cationes divalentes y proteínas miofibrilares. Otras teorías informan que el principal papel de los polifosfatos sería complejar los iones calcio originando una estructura del tejido más relajada. Por otra parte, se cree que la unión de los aniones polifosfato a las proteínas y la rotura simultánea de los puentes entre la actina y la miosina, provoca un incremento de la repulsión entre las cadenas peptídicas que hace que el sistema aumente de volumen pudiendo inmovilizar agua entre las mallas de la trama formada. También debido al incremento de la fuerza iónica, la interacción entre las proteínas podría reducirse hasta tal punto que algunas proteínas miofibrilares formasen una solución coloidal (181). Wylie (47) indica que los polifosfatos actúan por sus interacciones con la capa superficial proteica y Tsuchiya y col. (176) por un mecanismo inespecífico de los grupos  $-PO_4H_2$ .

### 5.3 PROTECTORES LIPIDICOS

Para retardar o inhibir la oxidación de los lípidos de las pastas de pescado se puede actuar desde varios puntos de vista.

- a) Eliminando, en lo posible, mediante lavados de las pastas, las sustancias que actúan como catalizadores positivos de la oxidación, como hemoglobinas, metales, enzimas solubles, etc.





b) Controlando la temperatura de conservación, que debe ser baja, (dependiendo del tipo de alimento a conservar), ya que la congelación no evita el enranciamiento, sólo retarda las reacciones. Además, es muy importante que no existan fluctuaciones de temperatura durante la conservación.

c) Empleando antioxidantes.

Los antioxidantes son sustancias que, adicionadas a los alimentos que contienen lípidos, son capaces de retardar o inhibir las reacciones de oxidación, prolongando su período de conservación.

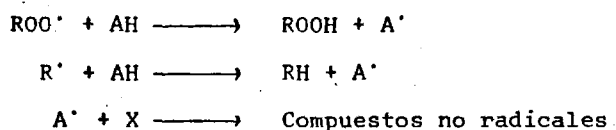
El antioxidante para poder ser empleado en la alimentación humana tiene que cumplir ciertos requisitos como: a) no tener efectos fisiológicos nocivos, b) no comunicar sabores, olores o color al sistema al que está adicionado, incluso en períodos de conservación muy prolongados, c) ser eficaz a bajas concentraciones, d) ser soluble en los lípidos, e) proporcionar una protección efectiva al alimento, incluso cuando éste haya sido sometido a algún tratamiento y f) ser económico (106). Asimismo, es necesario establecer su inocuidad y los niveles aceptables de consumo.

Aparte de las sustancias químicas empleadas como antioxidantes, este término puede englobar otros dispositivos que mediante diferentes mecanismos ayudan a prolongar la vida de los alimentos. Así, se pueden considerar tres tipos de antioxidantes (18)(182), dos de ellos a través de compuestos químicos y que responden a la definición enunciada más

arriba, el tercero corresponde a ciertos medios físicos o a la modificación de determinadas propiedades del sistema.

### Antioxidantes tipo I

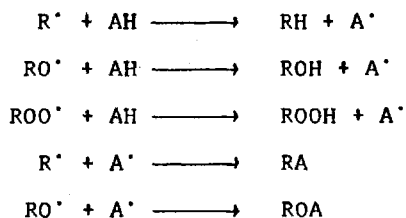
Estos antioxidantes actúan interrumpiendo las reacciones en cadena producidas en la oxidación de lípidos, al eliminar del medio los radicales libres tanto peróxidos ( $\text{ROO}^{\cdot}$ ) como alquilos ( $\text{R}^{\cdot}$ )(18).



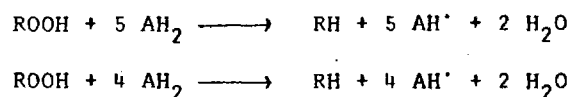
donde:

AH es el antioxidante,  $\text{A}^{\cdot}$  es un radical antioxidante y X un compuesto del medio.

Dugan (106) sugiere que los antioxidantes reaccionan con los radicales libres producidos de la siguiente forma:



El mecanismo propuesto por Sedláček (183) es más complejo ya que hace intervenir varias moléculas de antioxidantes. Este autor considera  $\text{AH}_2$  el antioxidante y  $\text{AH}^{\cdot}$  el radical antioxidante.

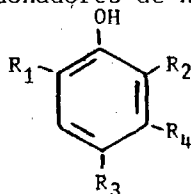


Shelton (184) describe cuatro posibles mecanismos mediante los cuales, estos compuestos ejercen su poder inhibidor:

- 1ª) Donación de hidrógeno del antioxidante.
- 2ª) Donación de un electrón del antioxidante.
- 3ª) Unión del lípido al anillo aromático del antioxidante.
- 4ª) Formación de un complejo entre el lípido y el anillo aromático del antioxidante.

En la práctica probablemente se den combinaciones de varias de las reacciones posibles.

Los antioxidantes del tipo I que se utilizan abundantemente en el tratamiento de alimentos, son donadores de hidrógeno de tipo fenólico (18).



Un buen antioxidante de este tipo, básicamente ha de deslocalizar de manera efectiva un electrón desapareado que interacciona con un radical libre.

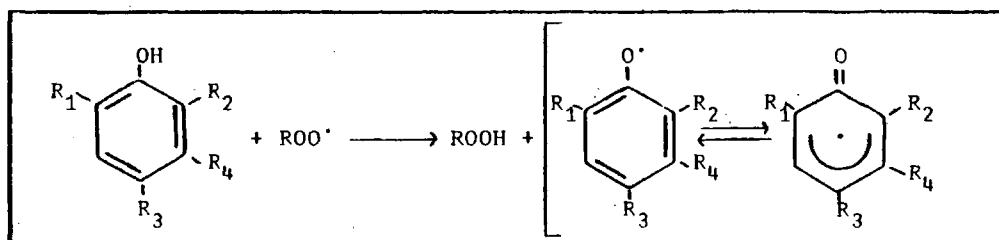
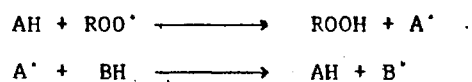


Fig. 5.1. Mecanismo de actuación de un antioxidante fenólico.

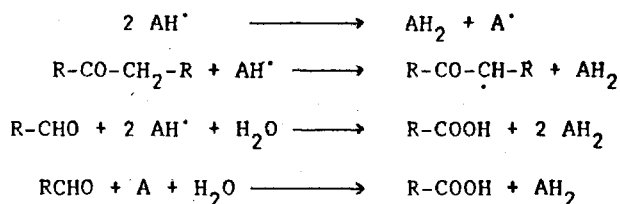
La influencia de los sustituyentes ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$ ) depende fundamentalmente de su naturaleza posición y tamaño (18).

Los antioxidantes de tipo I combinados entre sí o con otros compuestos, muestran efectos sinérgicos. El mecanismo de acción potenciadora varía. En el caso del ácido ascórbico, se considera que actúa regenerando el antioxidante, como indica el siguiente mecanismo (18).



Se requiere que el compuesto BH sea menos reactivo con el radical peróxido que el antioxidante, y al mismo tiempo, que el radical  $\text{B}^{\cdot}$  sea más estable que el radical antioxidante.

Los antioxidantes también pueden regenerarse mediante el mecanismo propuesto por Sedláček (183).



Los antioxidantes más utilizados en la práctica son, en general, sintéticos, siendo los más importantes el butilhidroxianisol (BHA)(que es una mezcla de 2-tert-butil-4-hidroxianisol y su isómero el 3-tert-butil-4-hidroxianisol), el butilhidroxitolueno (BHT)(que es el 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol), ésteres del ácido gálico (galato de propilo,

por ejemplo, que es el ester propílico del ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico) y la di-tert-butilhidroxiquinona (TBHQ).

La eficacia de los distintos antioxidantes varía mucho, siendo lo más común emplear combinaciones de varios que a veces presentan acción sinérgica.

#### Antioxidantes del tipo II

Este tipo de antioxidantes ejerce su acción inhibidora sobre la peroxidación, controlando la fuente de producción de radicales libres. Los quelantes y los desactivadores de luz ultravioleta, serían dos antioxidantes de este tipo, si bien estos últimos no pueden emplearse en la alimentación por ser tóxicos (134). Los agentes quelantes se coordinan con trazas de metales disminuyendo su reactividad durante la iniciación y propagación de la reacción en cadena. En general, las moléculas o iones con un par de electrones no compartidos pueden coordinarse o complejarse con los iones metálicos que catalizan la oxidación. Así pues, los compuestos con dos o más grupos funcionales tales como -OH, -SH, -COOH, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -C=O, -NR<sub>2</sub>, -S- y -O- poseen una disposición física favorable para quelar metales (181).

Los quelantes más empleados en la alimentación son ácido cítrico, EDTA disódico, tripolifosfato sódico y ácido ascórbico, habiéndose utilizado también como quelantes algunos aminoácidos. Muchos de estos compuestos además, actúan como sinérgicos respecto a la acción de los antioxidantes fenólicos.

### Antioxidantes del tipo III

Quedan englobados en estos, ciertos medios físicos de protección durante la elaboración de los alimentos, así como algunas modificaciones de las características de los mismos que hagan posible la inhibición o reducción de los procesos oxidativos. Entre los dispositivos que se adoptan, están el empleo de barreras (envolturas) que impidan el acceso de luz al alimento (los tubos fluorescentes normales pueden reducir a la mitad la vida comercial de los productos mantenidos a  $-20^{\circ}\text{C}$  ( $185^{\circ}\text{F}$ )) y la utilización de atmósferas controladas (vacío, atmósfera de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , etc), glaseados, etc. que impidan el contacto del oxígeno con los lípidos del alimento.

Entre las características intrínsecas del producto alimenticio que se puede modificar, estaría su contenido en agua, hasta alcanzar niveles donde la oxidación esté poco favorecida (Figura 2.3).

## PARTE EXPERIMENTAL

## 6. PARTE EXPERIMENTAL

Como se ha indicado, el propósito de este trabajo es establecer el comportamiento de la pasta de jurel (*Trachurus trachurus* L.) durante la conservación al estado congelado, en función del sistema de obtención así como el estudio de las modificaciones inducidas por el aporte de aditivos (protectores proteicos, ligantes de agua y antioxidantes), y por el envasado bajo ciertas atmósferas.

Los sistemas de obtención de pastas ensayados corresponden a los tres tipos más característicos empleados en la elaboración industrial de músculo triturado de los que existen en el mercado gran profusión de maquinaria. Los aditivos y las atmósferas utilizados han sido seleccionados como los más adecuados en base a los datos bibliográficos consultados.

Durante la conservación al estado congelado de pastas de jurel se han estudiado, en función de los tratamientos indicados, los cambios más importantes que se producen, como son los relativos a las modificaciones de las proteínas y a la autooxidación de los lípidos. En tal sentido, se determinaron las alteraciones experimentadas en las proteínas (solubilidad proteica), por la influencia que tienen sobre las modificaciones de textura (determinada por controles organolépticos de las pastas), así como las que presentan los lípidos, ya que además del poder reaccionante potencial con las proteínas, que se manifestaría en una aceleración de la agregación, puede experimentar modificaciones que conducen a la aparición de olores y sabores a rancio, lo que determina



ría por sí solo el fin del período comercial del producto. Se ha puesto mayor énfasis en el estudio de la oxidación de lípidos, debido a que el jurel es una especie con alto contenido en grasa que posee ácidos de elevado peso molecular altamente insaturados, cuyo enranciamiento sería el factor limitante de la conservación. Las técnicas utilizadas para tal fin comprenden diversas pruebas de autooxidación y de hidrólisis.

## 6.1 TOMA DE MUESTRAS

### 6.1.1 Captura del pescado

La captura realizada a bordo del Buque Oceanográfico "Cornide de Saavedra", perteneciente a la Subsecretaría de la Marina Mercante, se efectuó en la campaña GAFRIMAR III, sobre el talud de Galicia, en la última quincena del mes de noviembre de 1976.

El tipo de pesca efectuado fue de arrastre con una duración entre 3 y 4 horas, por lo que la mayoría de los peces llegaban vivos a cubierta y no estaban excesivamente agotados, factor muy importante para que el "rigor mortis", de gran influencia en la conservación posterior del músculo, se desarrolle de una manera normal.

### 6.1.2 Especie utilizada

La pasta estudiada fue obtenida de jurel (*Trachurus trachurus* L.), especie que tiene poca aceptación en el mercado, y cuyo nivel de captura

en España es muy importante, más de 120.000 toneladas/año (sólo supera da por la sardina-parro y la pescadilla) con un valor de más de 1.500 millones de pesetas.

El tamaño medio de los pescados utilizados para la obtención de las pas tas fue de 33,0 cm, con una desviación standard de  $\sigma = 0,9$ .

## 6.2 SISTEMAS DE OBTENCION DE PASTAS

En el presente trabajo se han utilizado los tres sistemas de obtención de pastas más empleados en la industria, con el fin de determinar la influencia que puedan tener sobre la conservación de estos productos al estado congelado, el proceso de elaboración.

Así pues, se emplearon los siguientes sistemas:

- Mediante separador de carne y espinas
- Por picado
- Por sistema tipo "cutter".

## 6.3 MEDIOS DE PROTECCION DE LAS PASTAS

Se han utilizado dos formas de protección de las pastas frente a las alteraciones que presentan durante su conservación al estado congelado, una mediante aditivos y la otra por envasado en atmósferas controladas.

Se han utilizado tres tipos de aditivos:

- Protectores proteicos: glucosa y glutamato-L-monosódico.

- Ligantes de agua: tripolifosfato sódico
- Protectores lipídicos: BHA, BHT, propil galato, ácido cítrico y EDTA.

Las pastas se envasaron en tres atmósferas diferentes:

- Vacío
- Nitrógeno
- Dióxido de carbono.

#### 6.3.1 Protectores proteicos

Glucosa: La glucosa, uno de los azúcares con mayor poder crioprotector (178), ejerce su acción protectora a partir del 5% sin presentar ningún efecto tóxico.

En pastas de pescado las concentraciones utilizadas más frecuentemente son entre el 5 y el 10% (7)(177). Al 5% confiere un sabor ligeramente dulce que resulta agradable (7) en cambio al 10% el sabor resulta ya excesivamente dulce.

Se utilizó glucosa anhidra grado purísimo de la casa PANREAC.

Glutamato monosódico: Es una de las sustancias empleadas como crioprotectores que posee más eficacia, inicia su acción a partir de una concentración de 0,025 M (175) llegándose a veces a incorporar hasta el 5%. A estos niveles su sabor, definido como dulce-salino es ya muy acentuado.

La dosis establecida para el glutamato-monosódico por el comité de expertos de aditivos alimentarios de la FAO/OMS recopilada por Bigwood (186) es de (i)IDA= 120 (siendo (i)IDA= Zona incondicional de ingestión diaria admisible, expresada como mg/Kg de peso corporal).

El glutamato que se emplea habitualmente en la alimentación es la sal sódica del ácido L-Glutámico. El utilizado en este trabajo fue el glutamato-L-monosódico de la casa MERCK, a una concentración del 1% en peso ( $\approx 0,06M$ ) respecto a la pasta, que está en la zona en que presenta poder crioprotector.

#### 6.3.2 Ligantes del agua

Tripolifosfato sódico: Es uno de los ligantes más empleados en pastas de pescado (37)(180). En filetes de pescado se usa para impedir la pérdida por exudación (187).

Se han atribuido a los polifosfatos diferentes acciones (180)(187) de las cuales las más importantes son las que tienen lugar a nivel proteico por retención de agua e influyendo sobre la textura. La adición de polifosfatos no siempre tiene un efecto positivo pues a veces, puede incrementar la elasticidad final del producto, cuando se somete a temperaturas de hasta 80°C (188), o provoca el desarrollo de texturas duras y gomosas (6).

Las concentraciones empleadas en las pastas se sitúan generalmente entre el 0,2% (188) y el 1,5% (47).

La ingestión diaria de polifosfatos se estudia conjuntamente con la de fósforo total, bien sea de origen orgánico o inorgánico. Los límites establecidos son (i)IDA=30, representando 1,5 gr por persona y día (186). Se empleó en este trabajo, la sal pentasódica ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ), suministrada por la casa SIGMA, a una concentración del 1%.

#### 6.3.3 Protectores lipídicos

Se han utilizado dos mezclas de los siguientes antioxidantes, que tienen la propiedad de actuar sinérgicamente:

BHA: Es insoluble en agua pero soluble en grasas y aceites. Presenta propiedades sinérgicas con BHT, galato de propilo, hidroquinona, etc.

Su (i)IDA=0,5 (186).

El BHA utilizado es el 2, (3)-tert-butil-4-hidroxianisol de la marca SIGMA, mezcla de ambos isómeros.

BHT: Es insoluble en agua pero más soluble que el BHA, en aceite y grasas.

Su (i)IDA es de 0,5, pero como generalmente se utilizan mezclas de BHA y BHT sus (i)IDA se sitúan ahora entre 10 y 25 mg por persona y día (186).

Se empleó BHT de la casa SIGMA.

Galato de propilo: En general se utiliza para grasas alimenticias mez-

clado con los anteriores dada su acción sinérgica. Su (i)IDA es de 0,2. Se adicionó galato de propilo de MERCK.

Acido cítrico: Esta sustancia basa su acción inhibidora de la oxidación en dos mecanismos, ya que actúa como quelante y como sinérgico. Es soluble en lípidos y no presenta problemas de toxicidad ((i)IDA=60).

Se utilizó ácido cítrico de la casa PANREAC, grado purísimo.

EDTA: Es un agente "quelante extremadamente eficaz muy utilizado en la alimentación.

El EDTA- $\text{Na}_2$  (etilén-diamino-tetracetato disódico) es poco soluble en grasas puras, por lo que no es activo en estos sistemas, sin embargo es muy eficaz cuando existen en el alimento cierta cantidad de agua, donde es muy soluble (181).

Su (i)IDA es 2,5.

Se ha utilizado EDTA- $\text{Na}_2$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), que cumple las especificaciones USP XVIII/B.P.C., suministrado por DROQUIMA.

#### 6.3.4 Estudio de las mezclas empleadas

En el presente trabajo se han estudiado la acción de mezclas de protectores proteicos con ligantes de agua y antioxidantes, con el fin de comparar su acción entre sí y con las pastas sin aditivos. Los protectores proteicos adicionados a las pastas, excepto en los testigos, han sido

en todos los casos una mezcla de glucosa al 5% y de glutamato monosódico al 1%. Las concentraciones han sido elegidas en orden a su eficacia en el poder crioprotector sin conferir a las pastas sabores poco agradables.

El tripolifosfato sódico se utilizó al 1% en todas las muestras, excepto en los testigos.

Como protectores de lípidos se usaron dos mezclas diferentes de antioxidantes, seleccionados de acuerdo con las concentraciones recomendadas por diversos autores (134):

La primera fórmula ( $A_1$ ) está compuesta por:

BHA ————— 0,01%

BHT ————— 0,01%

Galato de propilo — 0,006%

Acido cítrico ——— 1%

La segunda fórmula ( $A_2$ ) es exactamente igual que la  $A_1$ , pero con la inclusión de EDTA- $Na_2$  al 0,5%.

El porcentaje de los antioxidantes esta expresado en función del contenido en lípidos de las pastas de jurel.

Los aditivos se añadieron exclusivamente a pastas procedentes de la máquina separadora de carne, estudiándose las pastas de los otros dos sistemas de obtención sin la incorporación de ningún tipo de compuestos.

### 6.3.5 Envasado de las pastas

Las pastas fueron envasadas en tres atmósferas diferentes: a vacío, en atmósferas de nitrógeno ( $N_2$ ) y dióxido de carbono ( $CO_2$ ).

Envasado a vacío: Las ventajas que presenta el envasado a vacío han sido descritas por muchos autores (189)(190)(191). Por una parte, retarda la aparición de la rancidez (191)(192) al provocar una disminución en la velocidad de las reacciones monomoleculares de la oxidación (193), por otra parte, el envasado a vacío puede retrasar las reacciones de desnaturalización de las proteínas miofibrilares (194).

El vacío utilizado en este trabajo fue de 80 torr.

Envasado en atmósfera de nitrógeno: El  $N_2$  ha sido ensayado como medio de protección frente a la oxidación de lípidos por diversos autores (191)(195) y aunque su acción es menor que la del anhídrido sulfuroso, no comunica, como hace éste, sabores picantes a los alimentos (195).

El nitrógeno utilizado fue de la SED con un tanto por ciento en volumen mayor del 99,8 y unas impurezas máximas de:

$$H_2O \leq 5 \text{ ppm (V/V)}$$

$$O_2 \leq 3 \text{ ppm (V/V)}$$

$$H_2 \leq 2 \text{ ppm (V/V)}$$

$$\text{Gases nobles} \leq 0,15 \text{ ppm (V/V)}$$



Envasado en atmósfera de dióxido de carbono: El  $\text{CO}_2$  según Schmidt-Hebbel (195) tiene una acción protectora mucho mayor que el nitrógeno y no presenta ventajas sobre el envasado a vacío (192). Su acción es menor que la del anhídrido sulfuroso, pero como el  $\text{N}_2$  y en vacío presenta la ventaja de no alterar las características organolépticas de los productos alimenticios.

El  $\text{CO}_2$  utilizado fue de la SEO con un tanto por ciento en volumen mayor del 99,98 y unas impurezas máximas de:

$$\text{H}_2\text{O} < 5 \text{ ppm (V/V)}$$

$$\text{N}_2 < 180 \text{ ppm (V/V)}$$

$$\text{O}_2 < 10 \text{ ppm (V/V)}$$

Las muestras estudiadas, con la indicación de los sistemas de obtención, aditivos y atmósferas empleadas se resumen en la Tabla 6.1.

#### 6.4 INSTALACIONES FRIGORÍFICAS Y EQUIPOS ACCESORIOS EMPLEADOS

##### Planta frigorífica del "Cornide de Saavedra"

Las muestras se congelaron en un armario de placas múltiples "Jackstone" con una capacidad de congelación de 524 Kg/24 h. La conservación a bordo se llevó a cabo por convección en una cámara frigorífica enfriada mediante recirculación de salmuera de cloruro cálcico.

##### Camión frigorífico empleado en el transporte

El transporte desde el barco hasta el Instituto del Frío, se realizó

**TABLA 6.1**  
**Tratamientos de las muestras estudiadas**

Sistemas de obtención de pastas	Picado	Sistema tipo "cutter"	Separador de carne				
			PT <sub>3</sub>	PN <sub>2</sub>	PCO <sub>2</sub>	PA <sub>1</sub>	PA <sub>2</sub>
Protectores proteicos	-	-	-	+	+	+	+
Ligantes de agua	-	-	-	+	+	+	+
Mezcla A <sub>1</sub> de antioxidantes	-	-	-	-	-	+	-
Mezcla A <sub>2</sub> de antioxidantes	-	-	-	-	-	-	+
Envasado a vacío	+	+	+	-	-	+	+
Envasado en atmósfera de N <sub>2</sub>	-	-	-	+	-	-	-
Envasado en atmósfera de CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	+	-	-

+ indica el tratamiento realizado

- indica la no aplicación de este tratamiento

en un camión dotado de un equipo motocompresor. La temperatura se mantuvo a  $-20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

#### Características de las cámaras empleadas en el Instituto del Frío para la conservación de las muestras

Se utilizaron cámaras frigoríficas a una temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  y  $-30^{\circ}\text{C}$ . A lo largo de la conservación, las oscilaciones de la temperatura fueron aproximadamente de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Estas cámaras son de transmisión indirecta por medio de etilén-glicol que actúa como fluido frigorífico, que a su vez es enfriado por Freon 22 que es el fluido frigorígeno. La humedad relativa estuvo comprendida entre el 95% y el 100%. La ventilación de la cámara es por convección forzada con un coeficiente de recirculación entre 10 y 30.

Las pastas correspondientes al sistema "cutter" se elaboraron en el Instituto del Frío, empleándose para su congelación un armario de placas múltiples Sabroe Aathus-Dinamarca.

#### Verificación de temperaturas

En el transcurso de la fabricación de las pastas se midió su temperatura mediante un termómetro de alcohol con escala de  $1/2^{\circ}\text{C}$ .

En el período de congelación se tomaron las temperaturas mediante termopares de cobre-constantan, distribuidos en las muestras en diferentes lugares del armario de placas. Estos termopares estaban conectados a un registrador marca "Honeywell".

En la cámara frigorífica del barco, las temperaturas fueron tomadas con termopares situados en distintos lugares de la cámara y conectados al registrador mencionado.

A la llegada al laboratorio, se tomó la temperatura de las muestras por medio de un termómetro eléctrico "Minitermist".

Durante el período de conservación en el Instituto del Frío, el control de la temperatura se efectuó por medio de registradores Leeds and Northrup, modelo "Speedomax", de 24 tomas centralizados en la sala de máquinas, que reciben las termosondas de las cámaras.

#### 6.5 PREPARACION Y CONSERVACION DE LAS PASTAS

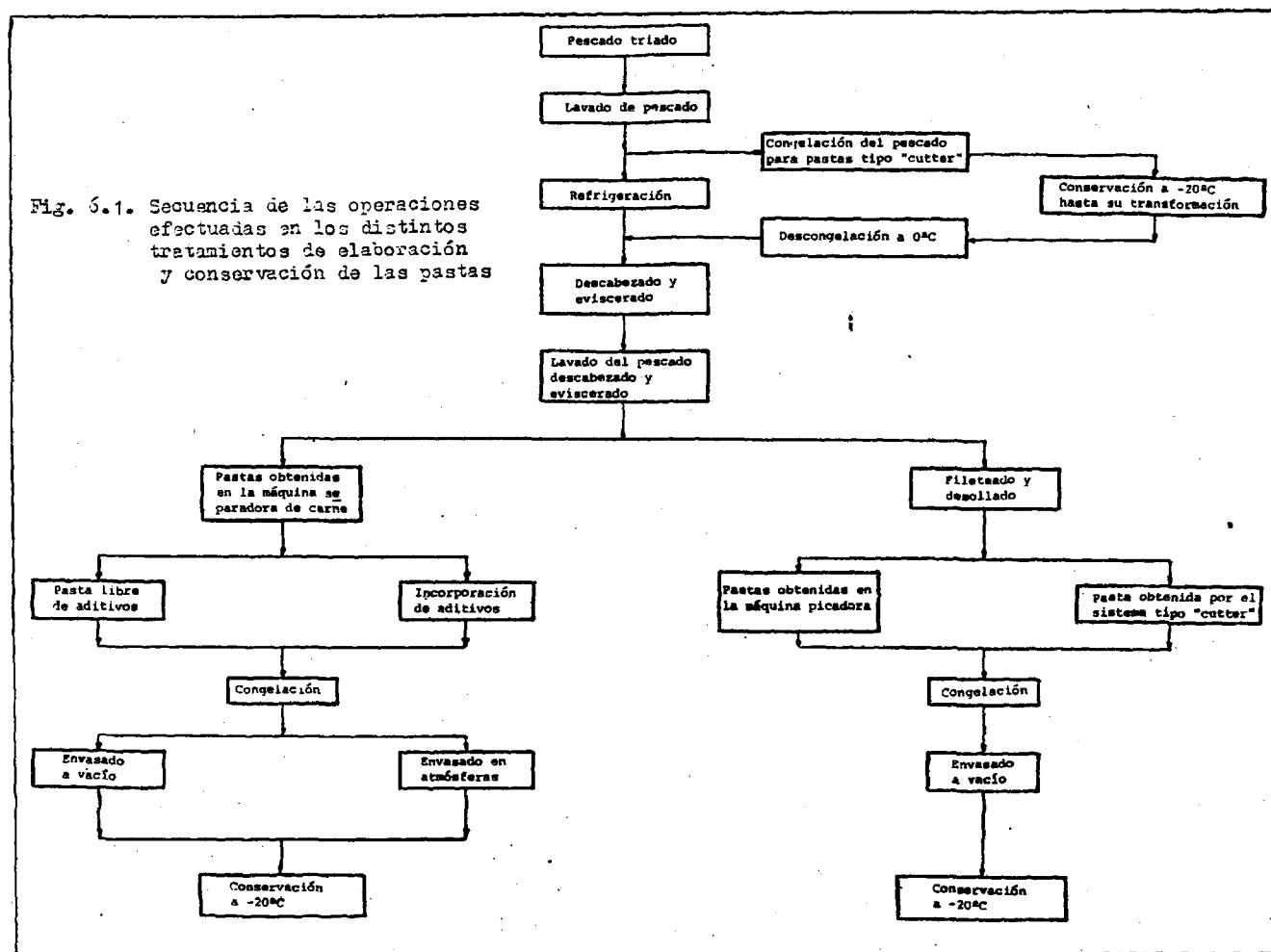
El proceso de elaboración de pastas así como la preparación de las muestras estudiadas, está representado en la Figura 6.1.

##### 6.5.1 Obtención de las pastas

Una vez a bordo el pescado y efectuado el triaje, se procedió mediante un muestreo significativo a la obtención de los datos relativos a la longitud y peso medio del jurel.

A continuación se procedió al lavado del pescado con agua de mar, se descabezó, evisceró y se volvió a lavar para eliminar restos de sangre y demás sustancias que pudieran afectar negativamente a la conservación.

Fig. 6.1. Secuencia de las operaciones efectuadas en los distintos tratamientos de elaboración y conservación de las pastas



Seguidamente, el pescado en estas condiciones, se dividió en dos lotes. Cada lote serviría para preparar pastas por un sistema de obtención diferente.

Uno de los lotes se empleó en la obtención de pasta mediante una máquina separadora de carne y espinas "Baader 694" con un diámetro de orificios del tambor de 5 mm.

El otro lote de pescado, se preparó por fileteado y desollado para su tratamiento en una picadora marca "Ortega" con un diámetro de orificios de 5 mm.

La obtención de la pasta por el sistema tipo "cutter", hubo de realizarse en el Instituto del Frío, ya que por las características de la máquina empleada (Vivar de H.P. 2.50/375) fue totalmente imposible que funcionase a bordo. Para ello se congeló el pescado en el barco, llevándose a cabo la descongelación lentamente en cámara a 0°C durante 24 horas. Las manipulaciones previas a la producción de estas pastas fueron análogas a las requeridas por la picadora.

La materia prima permaneció durante 6 minutos en la máquina homogeneizadora, durante este tiempo se le añadió un 14% de agua de fusión de hielo (0°C) para evitar que la pasta se calentara.

#### 6.5.2 Preparación de las muestras

Las muestras se prepararon añadiendo a la pasta de jurel las mezclas de los aditivos descritas anteriormente.

Previamente a su incorporación se efectuó la mezcla de todos los aditivos integrantes de cada fórmula, a fin de conseguir una distribución más homogénea en la pasta.

La mezcla de aditivos correspondiente a cada ensayo se añadió a la pasta de pescado de una manera gradual, homogeneizándose durante 10 minutos en una mezcladora Vivar, equipada con un motor CEMN, H.P.=1.

Las pastas se colocaron en compartimientos dispuestos en las bandejas de congelación a fin de obtener bloques fácilmente separables de aproximadamente 1 Kg.

Todas las operaciones de preparación de las pastas se realizaron a temperaturas ambiente ( $14^{\circ}$  a  $16^{\circ}\text{C}$ ). La temperatura de las pastas se mantuvo entre  $12^{\circ}$  y  $15^{\circ}$ , ya que el pescado fue refrigerado durante la manipulación. Las operaciones de triaje, lavado, descabezado, etc. tuvieron una duración aproximada de 2 a 3 horas.

#### 6.5.3 Métodos de congelación

La congelación se realizó en un armario de placas horizontales múltiples "Jackstone". La congelación de la pasta tipo "cutter" se llevó a cabo en un armario de placas horizontales múltiples Sabroe Aarhus-Din marca tipo SMC 4-65. La congelación tuvo una duración aproximada de 5 a 6 horas en cada una de las muestras.

#### 6.5.4 Envasado de las muestras

Una vez congelados los bloques se envasaron por medio de una máquina de marca "EUVAC 70/40".

Las bolsas empleadas para el envasado estaban compuestas de tres capas, siendo las capas interna y externa de copolímero de acetato de etilvinilo y la intermedia de cloruro de polivinilideno, con una permeabilidad al vapor de agua de 10-15 gr/mil.m<sup>2</sup>.24h y al O<sub>2</sub> de 40-60 cc/24 h. mil.m<sup>2</sup>. atm.

#### 6.5.5 Conservación de las muestras

Conservación a bordo: Se efectuó en cámara frigorífica a -20°C durante el resto de la campaña.

Transporte: El transporte desde el barco hasta el laboratorio se hizo en camión frigorífico, a temperatura de -20°C ± 2°C.

Conservación en las plantas frigoríficas del Instituto del Frío: Las muestras fueron conservadas a -20°C en cámaras frigoríficas con ventilación forzada.

#### 5.6 CONTROL DE CALIDAD

Para comparar la influencia de los tratamientos realizados, se determinaron las características propias de las pastas, efectuándose controles para verificar las modificaciones de sus distintos componentes durante



el período de conservación. Para ello se establecieron dos tipos de análisis:

1. Análisis iniciales
2. Análisis periódicos.

#### 6.6.1 Análisis iniciales

Los análisis iniciales de pescado fueron los siguientes:

- pH
- Humedad
- Cenizas
- Contenido en grasa
- Nitrógeno Básico Volátil Total (NBVT)
- Nitrógeno total
- Nitrógeno proteico
- Enumeración de gérmenes viables (EGV)
- Nitrógeno de dimetilamina (DMA)
- Nitrógeno de trimetilamina (TMA)

Excepto el pH que por la sencillez de la técnica pudo realizarse a bordo, todos los demás análisis fueron realizados en el laboratorio a partir de muestras congeladas. En el período que se mantuvieron en el laboratorio antes de efectuarse los análisis, la temperatura de conservación fue de  $-30^{\circ}\text{C}$ .

pH. Se determinó macerando durante 5-10 minutos, de 4 a 5 gr de músculo de pescado en agua destilada en la proporción 1:5. Las medidas efectuadas a bordo, se realizaron con un pH-metro "Radiometer 29" con electrodo combinado. En el laboratorio las muestras se dejaron a la temperatura ambiente durante unos minutos hasta alcanzar los 18-20°C, realizándose las medidas en un pH-metro "Radiometer 62", con electrodo de calomelano tipo K 401 y un electrodo de vidrio tipo G 200B.

Humedad. Se determinó siguiendo la norma 24.003 de la A.O.A.C. (196).

Cenizas. Según la norma 18.021 de la A.O.A.C. (196) a una temperatura de 550°C.

Contenido en grasa. Se determinó según la norma 24.005 de la A.O.A.C. (196).

Nitrógeno Básico Volátil Total (NBVT). Se hizo de acuerdo con la técnica de Hillig y col. (197).

Nitrógeno total. Según la norma 24.024 de la A.O.A.C. (196). Para acelerar la reacción del método Kjeldhal se empleó un catalizador marca BDH.

Nitrógeno proteico. Una vez precipitada la materia proteica, utilizando 5 ml de ácido tricloroacético (TCA) al 7,5%, se determinó el nitrógeno proteico siguiendo la técnica anterior.

El factor multiplicador empleado para obtener la proteína fue de 6,25 ( $P = N \times 6,25$ ).

Enumeración de gérmenes viables (EGV). Se siguió el método propuesto por García Matamoros y col. (198).

Nitrógeno de dimetilamina (DMA). Siguiendo la técnica de Castell y col. (199), pero calculado de acuerdo con Moral y col. (200).

Nitrógeno de trimetilamina (TMA). Según la técnica de Castell y col. (199).

#### 6.6.2 Análisis periódicos

Los análisis periódicos se hicieron al principio mensualmente para, a partir del quinto mes de conservación, hacerlos cada dos y cada tres meses. Los análisis fueron de dos tipos:

- Análisis bioquímicos
- Análisis organolépticos

##### 6.6.2.1 Análisis bioquímicos

Se han realizado tres tipos de determinaciones:

- Medidas de pH
- Modificaciones en las características de las proteínas
- Determinación del enranciamiento.

###### 6.6.2.1.1 Medidas de pH

A medida que aumenta el deterioro del pescado, cambia su pH. En gene-

ral, después de su captura durante el "rigor" disminuye debido a la formación de ácido láctico a partir de glucógeno. Posteriormente, a medida que avanza la descomposición, el ácido láctico se neutraliza o se combina y se acumulan productos básicos como DMA, TMA, amoníaco, etc. Existen numerosos estudios referentes a la validez del pH como índice objetivo del deterioro del pescado.

Las determinaciones se realizaron de la forma indicada en los análisis iniciales.

#### 6.6.2.1.2 Modificaciones en las características de las proteínas

Se ha estudiado la determinación de la proteína soluble. El método está basado en la disminución de la solubilidad de las proteínas del músculo (principalmente actomiosina) en soluciones salinas de fuerza iónica baja (ClNa al 5%) durante la congelación y posterior conservación al estado congelado. Se considera un método adecuado para medir el deterioro gradual que sufre el pescado en estas condiciones.

La técnica de extracción de proteína utilizada fue la Ironside y Love (201). Para la determinación de la cantidad de nitrógeno se empleó el método de Kjeldahl por ser el más preciso.

El factor de conversión para obtener la proteína fue 6,25 (Proteína = 6,25 x Nitrógeno).

Los resultados están expresados como:

$$\text{Proteína soluble (\%)} = \frac{\text{Proteína soluble}}{\text{Proteína total}} \times 100$$

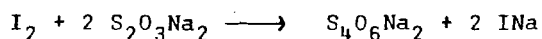
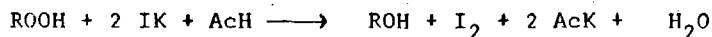
#### 6.6.2.1.3 Determinación del enranciamiento

Para el control del enranciamiento se han realizado los siguientes análisis:

- Índice de peróxidos (POV)
- Prueba del ácido 2-tiobarbitúrico (TBA)
- Ácidos grasos libres (FFA)
- Estudio de la evolución de los ácidos grasos de lípidos de pastas, mediante cromatografía de gases.

Índice de peróxidos (POV). Esta técnica mide los peróxidos formados durante el período de propagación de la reacción en cadena.

Está basada en la capacidad de los peróxidos de liberar yodo, de una solución de yoduro potásico en ácido acético glacial. El yodo es valorado con tiosulfato sódico.



Debido a que el índice de peróxidos determina los productos primarios de la oxidación de lípidos (hidroperóxidos) y no los finales, (compuestos de bajo peso molecular causantes del olor y sabor a rancio) es una medida de detección incipiente de la rancidez (190) por lo que no es adecuada para determinar la vida media de un alimento (134). No obstante Labuza (18) indica que la rancidez aparece cuando la concentración de peróxidos es aún baja (dentro del período de descomposición monomero

lecular) ya que se requieren unas concentraciones muy pequeñas de aldehidos, cetonas, etc. volátiles para que dicha alteración se manifieste.

A pesar de los inconvenientes, es uno de los métodos más satisfactorios para seguir semicuantitativamente la evolución de la oxidación de lípidos (202).

La extracción de los lípidos se realizó por el método de Bligh y Dyer (205) y la técnica utilizada es la descrita en las normas U.N.E. 55-023-73 (204). Los valores están expresados en miliequivalentes de peróxidos (m.e.q.) por mil gramos de grasa.

El método de extracción de lípidos empleado siempre en este trabajo es el de Bligh y Dyer (205) ya que es eficaz, reproducible y no requiere etapas en que se someta a los lípidos a condiciones energéticas.

Índice del ácido 2-tiobarbitúrico (TBA). La técnica se basa en la reacción que sufre el malonaldehído o sus tautómeros (epihidral y oxiacroleína) originados en la oxidación de los lípidos mismos o procedentes de la hidrólisis u oxidación de otros productos aparecidos en la autooxidación, con el ácido 2-tiobarbitúrico, para dar lugar a la formación de un compuesto rojo (195) que presenta el máximo de absorción a 532 nanómetros (142). Figura 6.2.

A pesar de que se ha visto que el malonaldehído no es un producto final estable (205) y que reacciona con gran cantidad de compuestos (62)(79)(92)(93)(94)(95)(96)(97), se considera que es un procedimiento adecuado para medir la rancidez oxidativa en alimentos y lípidos, especial-

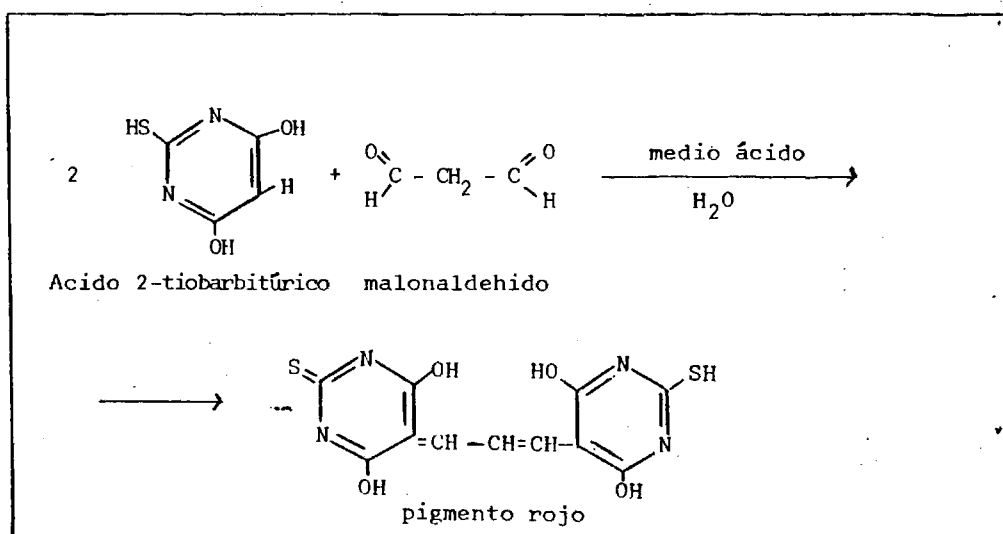


Fig. 6.2. Reacción del malonaldehído con el ácido 2-tiobarbitúrico (142).

mente si existen ácidos grasos más insaturados que el ácido linoleico (142). Presenta una gran ventaja respecto a otras pruebas químicas, ya que puede ser aplicada directamente al producto sin necesidad de que los lípidos sean extraídos.

En presencia de antioxidantes, es más significativo el índice de TBA que el obtenido por medida de los peróxidos (POV)(206).

La técnica utilizada en este trabajo fue la de Witte y col.(207), que presenta la ventaja de que la reacción se desarrolla a temperatura ambiente durante 14-16 horas, tiempo en el que aparece la máxima coloración.

Los valores están expresados en absorbancias a una longitud de onda de  $\lambda = 532 \text{ nm}$ .

Ácidos grasos libres (FFA). Del estudio de diferentes fracciones lipídicas del músculo de pescado durante su conservación al estado congelado, se ha deducido que el incremento en FFA producido durante este período se debe, tanto a la hidrólisis de los fosfolípidos catalizada por fosfolipasas (208), como a la hidrólisis enzimática de glicéridos, (209) asimismo, los ácidos grasos libres son liberados, por el efecto de la concentración de sales en los tejidos (103), originados durante la auto oxidación, etc. La formación de tales ácidos grasos libres depende de la temperatura y se desarrolla más lentamente a temperaturas bajas (103).

Para su extracción se siguió, al igual que en el POV, el método de Bligh y Dyer (203), empleándose para la determinación de este índice la técnica recomendada por la A.O.C.S. (210). Los resultados se dan en porcentaje de ácidos grasos libres expresados como ácido oleico.

Estudio de la evolución de los ácidos grasos de lípidos de pastas mediante cromatografía de gases. Gran número de autores han tratado de seguir, mediante el examen detallado de los ácidos grasos, las alteraciones que se producen en los lípidos del músculo durante su conservación por el frío.

En general, los estudios se basan en que la velocidad relativa de oxidación de ácidos poliinsaturados va casi en progresión aritmética con el



número de dobles enlaces. Por ello, los  $C_{22}:6$  pueden representar del 70 al 80% de la oxidación. La desaparición de estos ácidos debería ser un buen método de medir la oxidación (72). No obstante, los resultados obtenidos son muy dispares. Algunos autores indican que la concentración de los ácidos grasos altamente insaturados se incrementa con el tiempo de conservación, mientras que la de los ácidos grasos saturados disminuyen (211) o permanecen igual, y la de los monoinsaturados disminuye (212).

Por otra parte, también se han detectado pérdidas en la concentración de ácidos polienoicos. El análisis de lípidos de hipogloso y bacalao conservados a  $-20^{\circ}\text{C}$ , sugiere este hecho, dándose un ligero incremento en los monoinsaturados (213). La disminución de los ácidos poliinsaturados se debe, según Ushkolova y Altuf'eva (214) a pérdidas en ácidos diinsaturados, triinsaturados y hexainsaturados, en tanto que los de cinco insaturaciones no varían y los tetraenoicos aumentan. Shono y Toyomizu (215)(216) sugieren que el ácido poliinsaturado que más disminuye es el  $C_{22}:6$ , permaneciendo los saturados y monoinsaturados constantes.

Las fracciones lipídicas más estudiadas son lípidos neutros, fosfolípidos, ácidos grasos libres (101)(215)(216)(217) y triglicéridos (218)(219)(220), siendo los más susceptibles al ataque los fosfolípidos.

Debido a que los resultados obtenidos por los autores citados no son muy concordantes, se ha considerado interesante estudiar en este trabajo la evolución de los ácidos grasos frente al tiempo. Las fracciones

elegidas para tal fin han sido, fosfolípidos por ser las más alterables, triglicéridos, poco estudiados a pesar de su importancia y ésteres del colesterol, como fracción lipídica de nueva investigación.

El estudio de dichas fracciones se ha llevado a cabo de acuerdo con las siguientes etapas:

- Extracción de lípidos
- Purificación de lípidos
- Eliminación del disolvente
- Cromatografía de capa fina (T.L.C.)
- Metilación
- Cromatografía de gases.

Extracción de lípidos. Los lípidos de las pastas se extrajeron por el método de Bling y Dyer (203), empleando un homogeneizador OMNI-MIXER (de la casa Sorvall) con control de velocidad.

Purificación de los lípidos. La solución clorofórmica obtenida en el apartado anterior se lava con igual volumen de ClNa al 0,73%, con el fin de eliminar las sustancias no lipídicas arrastradas por el disolvente orgánico.

Eliminación del disolvente. El agua presente en la solución clorofórmica se elimina con sulfato sódico anhidro y los lípidos son llevados a sequedad en un rotoevaporador (Buchi).

Cromatografía en capa fina (T.L.C.). Las placas de T.L.C. de 20 x 20 cm, fueron impregnadas con una suspensión de gel de sílice G (tipo 60) en agua (1:2 m/v). El aparato utilizado es de la casa Desage. El espesor de la capa fue de 0,5 mm. Después de permanecer a temperatura ambiente, se activaron a 100°C durante 1 hora antes de ser utilizadas. Los lípidos se aplicaron en solución de hexano con la ayuda de tubos capilares. Las placas introducidas en la cubeta cromatográfica, se desarrollaron según el sistema de disolventes indicado por Mangold (221) Hexano:éter:acético (70:30:1 v/v). El revelado se hizo con Rodamina 6 G al 0,05% en etanol.

Metilación. Las diferentes fracciones fueron separadas de las placas por raspado y, junto con los lípidos totales, se llevaron a tubos de metanolisis. La esterificación de los ácidos grasos se realizó en 90 minutos con una mezcla de trifluoruro de boro-metanol (35%), metanol (30%) y benceno (35%) según la técnica de Morrison y Smith (222).

Los ésteres metílicos ya formados se extrajeron y purificaron de su mezcla con el reactivo de metanolisis, el gel de sílice y revelador, siguiendo el esquema indicado en la Figura 6.3. A la solución de hexano con los ésteres metílicos, se le adicionó sulfato sódico anhidro con el fin de quitar agua y éste, a su vez, se eliminó por filtración. El hexano fue evaporado en atmósfera de nitrógeno y los ésteres metílicos se almacenaron en esta atmósfera a una temperatura de -30°C hasta el momento de su inyección en el cromatógrafo de gases.

Cromatografía gas-líquido. En el curso de este trabajo se empleó un

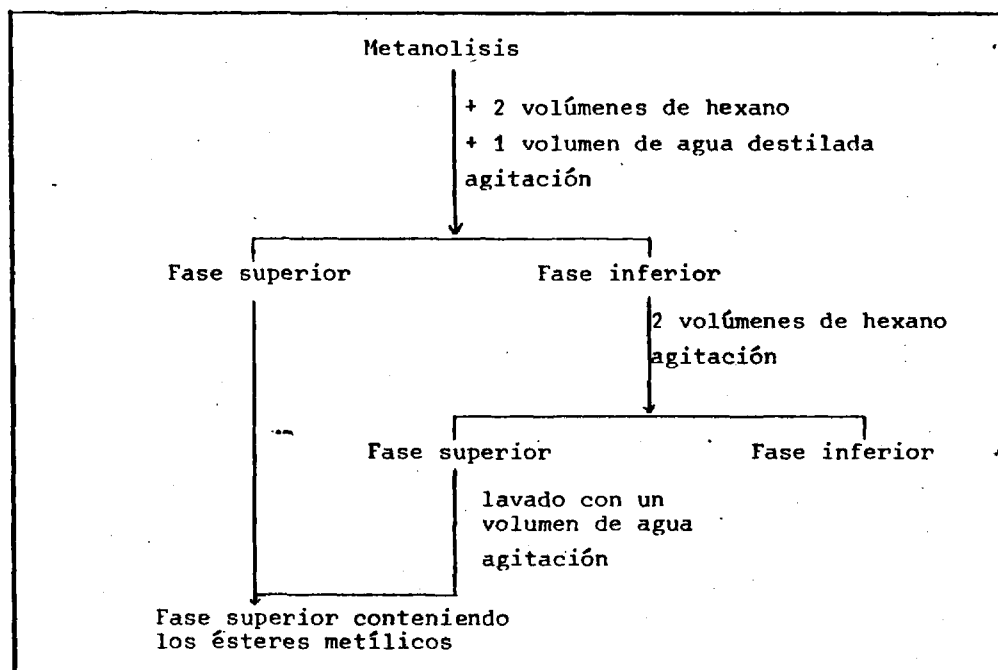


Fig. 6.3. Extracción y purificación de los ésteres metílicos.

cromatógrafo de gases Perkin-Elmer 990, con detectores de ionización de llama y dotado de un registrador P-E 159. Se emplearon columnas de acero inoxidable de 4 metros de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro interior con dietilén glicol succinato al 15% como fase estacionaria soportado sobre Chromosorb W-AW-DMCS de 100/120 de mallas.

La programación de temperatura realizada para la separación de los ésteres metílicos fue la siguiente: inicialmente 2 minutos a 150°C para, a continuación, incrementarse a razón de 0,5°C/minuto, hasta 175°C y desde aquí a 1°C/minuto hasta los 200°C, temperatura que se mantuvo hasta la salida de todos los ésteres. La duración total del programa es de 3 horas.

Las temperaturas del inyector y del detector fueron de 230°C y 270°C, respectivamente.

El caudal del gas portador, nitrógeno, se fijó en 45 ml por minuto.

Las inyecciones se efectuaron con una jeringa Hamilton automática de 1-20 microlitros.

La identificación se llevó a cabo por comparación de los tiempos de retención relativos y los valores de la longitud equivalente de cadena (LEC) de varios patrones, con los de los ésteres metílicos de los ácidos grasos de jurel sobre dos columnas diferentes. Una columna polar la de DEGS, ya descrita, y otra no polar de Azpiezon L (al 20% sobre Chromosorb W-AW-DMCS de 100/120 de malla). El método seguido se basa en los datos aportados por Horfstetter y col. (223); Jamieson y Reid (224) y Gedan y col. (225).

La determinación cuantitativa de los ésteres metílicos se realizó por medida de las áreas de los picos cromatográficos con un planímetro de compensación OTT nº 19 de la casa "Kempten".

Debido a la longitud del programa y al número de análisis cromatográficos a realizar, la periodicidad con que se efectuaron no es la indicada para el resto de los análisis.

#### 6.6.2.2 Análisis organolépticos

Los controles organolépticos se llevaron a cabo en el Instituto del

Frió por el personal perteneciente al mismo. El equipo de catadores (compuesto por 5 personas) se seleccionó siguiendo las pruebas establecidas por Sánchez y col. (226). Los parámetros obtenidos por medio del equipo de catadores, constituyen un índice de calidad muy importante, ya que, con independencia de los índices bioquímicos, son los que van a reflejar la aceptación o el rechazo del producto por el consumidor.

Para controlar organolépticamente las pastas de pescado, se siguieron las normas establecidas en Torry Research Station, Aberdeen. Los parámetros estudiados fueron los siguientes:

- texturométricos
- de apreciación de sabores.

#### 6.6.2.2.1 Parámetros texturométricos

Se dividieron en una serie de parámetros simples considerando dos etapas sucesivas de masticación. Entre los parámetros apreciados durante la primera etapa de la masticación se han estudiado los siguientes:

Acuosidad, que es la propiedad texturométrica producida por la sensación de incremento inmediato de fluidos en la cavidad bucal.

Firmeza, definida como la propiedad texturométrica manifestada por la resistencia a la deformación inicial al aplicar una fuerza, que en este caso sería la masticación.

Como parámetros considerados interesantes en la segunda etapa de la

masticación se encuentran:

Elasticidad, que es la propiedad texturométrica manifestada por la tendencia a recuperar la forma original al suprimir la fuerza causante de la deformación.

Dureza, propiedad texturométrica manifestada por la resistencia persistente a la rotura durante la masticación.

Jugosidad, definida como la propiedad texturométrica que produce la sensación de un incremento progresivo de fluidos libres en la cavidad oral durante la masticación.

Las definiciones precedentes están tomadas de Jowitt (227). Estos parámetros se valoraron entre 0 y 5 puntos aumentando a intervalos de 0,5 puntos, estando el valor óptimo situado entre los 2 y los 3 puntos para todas las propiedades texturométricas a excepción de la jugosidad, cuyo valor óptimo sería el 5.

#### 6.6.2.2.2 Apreciación de sabores

La apreciación de sabores se realizó de una forma cualitativa y semicuantitativa, para ello se determinaron las características sabor a rancio y otros sabores, utilizándose una escala arbitraria de 1 a 3 cruces para el primer caso y de 1 a 3 circunferencias en el segundo caso.

**RESULTADOS EXPERIMENTALES,  
INTERPRETACION Y DISCUSION**



## 7. RESULTADOS EXPERIMENTALES. INTERPRETACION Y DISCUSION

### 7.1 RENDIMIENTO EN PASTAS

Los rendimientos, respecto al pescado entero, de los productos intermedios y finales obtenidos durante el proceso de elaboración de pastas son los siguientes:

Pescado descabezado y eviscerado	72,0%
Filetes desollados	37,0%
Pastas elaboradas en el separador de carne	45,2%
Pastas procedentes de la picadora	35,3%
Pastas tipo "cutter"	38,0%

El rendimiento en pastas, respecto al pescado descabezado y eviscerado, para los tres sistemas ensayados es el siguiente:

Pastas fabricadas en el separador de carne	62,5%
Pastas procedentes de la picadora	51,3%
Pastas tipo "cutter"	52,7%

En consecuencia, el separador de carne proporciona un rendimiento superior al 10% respecto a los otros dos sistemas de elaboración de pastas.

Por otra parte, se pone de manifiesto que la producción de pastas a partir de jurel, supone un aprovechamiento adicional del músculo, de hasta un 8%, sobre la comercialización de este pescado en forma de filetes desollados.

## 7.2 INDICES DE CALIDAD

### 7.2.1 Análisis iniciales

Los resultados de los análisis iniciales realizados sobre músculo del pescado, están representados en la Tabla 7.1.

TABLA 7.1

pH . . . . .	6,75
Humedad (%). . . . .	78,82
Cenizas (%). . . . .	1,54
Grasa total (%). . . . .	2,34
N.B.V.T. (mgN/100 g). . . . .	22,99
Nitrógeno proteico (%). . . . .	2,37
Nitrógeno total (%). . . . .	2,72
Nitrógeno de DMA/100 g . . . . .	0,26
Nitrógeno de TMA/100 g . . . . .	1,51

Los datos de pH, humedad, cenizas, grasas, nitrógeno proteico, nitrógeno total, DMA y TMA, concuerdan con los obtenidos por otros autores para esta especie o similares (7)(14)(28). Sin embargo, las cifras de nitrógeno básico volátil total son superiores a las iniciales señaladas en la mayoría de los trabajos para este tipo de pescado ya que suelen oscilar entre 4 y 5 mg de N/100 g de músculo (228). Coinciden con los obtenidos en pastas de jurel por Tejada (7). Dicha autora justifica la elevada proporción de N.B.V.T. debido a que durante el proceso

de elaboración de pastas, estas se sometieron a una serie de manipulaciones a temperatura ambiente, en el transcurso de las cuales se pudo producir la degradación de ciertos compuestos, con formación de productos nitrogenados volátiles.

La enumeración de gérmenes viables se realizó en todas las muestras de pastas una vez congeladas con el fin de ver la influencia del tratamiento sobre la contaminación bacteriana. Los resultados están expresados en la Tabla 7.2.

TABLA 7.2

Enumeración de gérmenes viables

Muestra	E.G.V./g
PT <sub>1</sub> . . . . .	8,7 . 10 <sup>3</sup>
PT <sub>2</sub> . . . . .	1,0 . 10 <sup>4</sup>
PT <sub>3</sub> . . . . .	7,3 . 10 <sup>3</sup>
PN <sub>2</sub> . . . . .	1,1 . 10 <sup>4</sup>
PCO <sub>2</sub> . . . . .	1,2 . 10 <sup>4</sup>
PA <sub>1</sub> . . . . .	1,1 . 10 <sup>4</sup>
PA <sub>2</sub> . . . . .	9,6 . 10 <sup>3</sup>

Las cifras dadas están dentro de las que se pueden considerar como óptimas, ya que los límites bacteriológicos indicados como aceptables por la Comisión Internacional para Especificaciones Microbiológicas e

alimentos (229) son de  $10^6/g$  , siendo rechazable cuando se alcanzan los  $10^7/g$  . Niveles inferiores a  $10^5$  son considerados buenos.

Las diferencias observadas entre las distintas muestras no son suficientemente significativas como para justificar un proceso determinado de transformación del pescado en pastas en función de la contaminación bacteriana. Durante el proceso de congelación, el crecimiento de microorganismos normalmente se detiene e incluso desciende (64) y por lo tanto, en estas condiciones el deterioro que pueden producir los gérmenes carece de importancia siempre que los niveles iniciales sean aceptables. Donde realmente adquiere relevancia es cuando las pastas estén destinadas a la conservación al estado refrigerado.

## 7.2.2 Análisis periódicos

### 7.2.2.1 Análisis bioquímicos

#### 7.2.2.1.1 Medidas de pH

Los resultados obtenidos de medir el pH en las distintas muestras están indicados en la Tabla 7.3.

De acuerdo con lo ya indicado por algunos autores (43)(49), la evolución del pH en pastas de pescado congeladas y conservadas al estado congelado, no experimenta variaciones apreciables. Las diferencias de pH existentes entre las distintas muestras pueden ser debidas, fundamentalmente a que los pescados de los que se obtuvieron las pastas se encontraban en diferentes estadios de "rigor mortis".

TABLA 7.3  
Medidas de pH

Muestra	Tiempo de conservación (Días)							
	0	59	92	127	150	221	297	375
PT <sub>1</sub>	6,75	6,51	6,47	6,46	6,32	6,73	6,70	6,50
PT <sub>2</sub>	6,75	6,64	6,72	6,68	6,51	6,91	6,94	6,69
PT <sub>3</sub>	6,75	6,70	6,74	6,68	6,51	6,90	6,98	6,70
PN <sub>2</sub>	6,75	--	6,93	6,92	6,75	7,3	7,24	6,99
PCO <sub>2</sub>	6,75	6,85	6,96	6,82	6,69	7,09	7,24	6,98
PA <sub>1</sub>	6,75	6,56	--	6,52	6,38	6,79	6,84	6,54
PA <sub>2</sub>	6,75	6,53	6,49	6,49	6,39	6,79	6,85	6,60

7.2.2.1.2 Modificaciones de las características de las proteínas. Proteína soluble

Los datos obtenidos están expresados en la Tabla 7.4. Ajustándose a curvas potenciales decrecientes en el período estudiado (Figuras 7.1 y 7.2)

TABLA 7.4  
Proteína soluble

Muestra	Días de conservación							
	0	60	94	127	150	222	323	373
PT <sub>1</sub>	85,86	---	53,51	54,69	46,87	41,14	---	51,70
PT <sub>2</sub>	85,86	47,16	48,75	46,91	45,03	41,70	---	44,00
PT <sub>3</sub>	85,86	54,57	---	50,25	53,41	45,75	45,56	59,04
PN <sub>2</sub>	85,86	74,49	75,95	---	71,26	80,26	79,01	78,88
PCO <sub>2</sub>	85,86	---	---	70,99	70,77	78,23	70,01	77,00
PA <sub>1</sub>	85,86	78,15	69,43	70,81	72,68	75,43	78,16	---
PA <sub>2</sub>	85,86	71,72	70,02	67,63	76,43	70,30	77,63	---

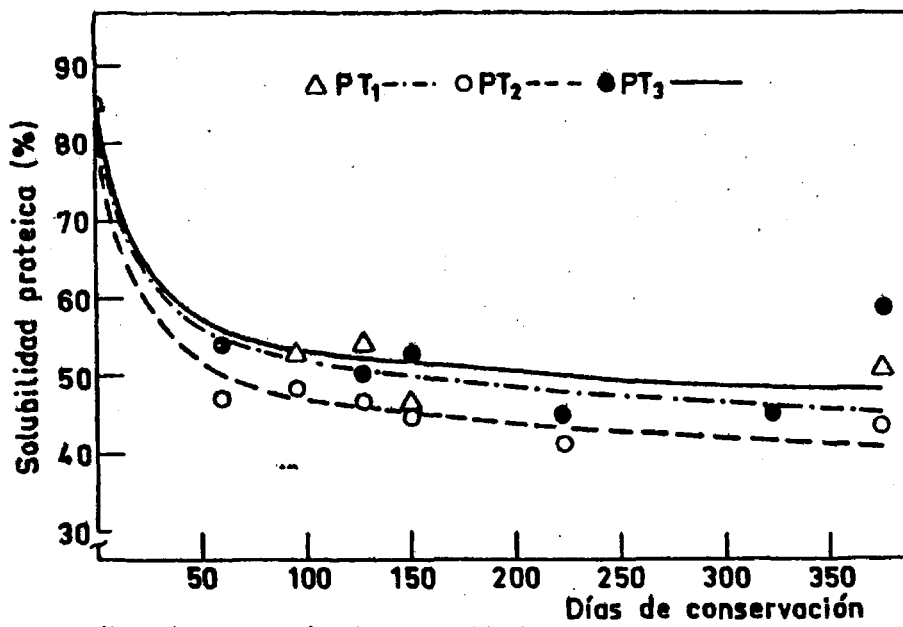


Fig. 7.1.- Evolución de la solubilidad proteica de las pastas procedentes de los tres sistemas de elaboración ensayados

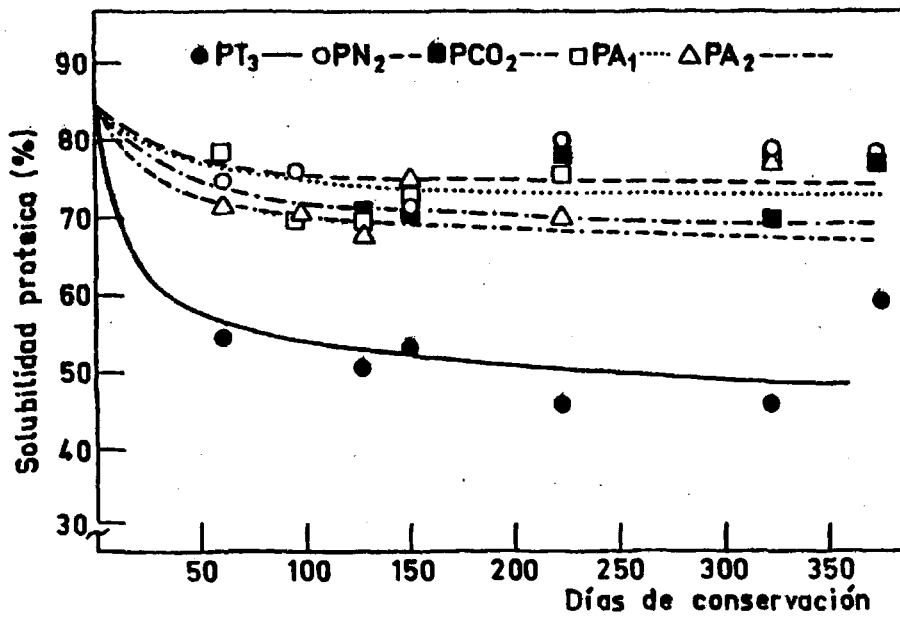


Fig. 7.2.- Evolución de la solubilidad proteica de las pastas procedentes del separador de carne

En la Figura 7.1 se aprecia que en los tres sistemas de elaboración de pastas ensayados, la pérdida de solubilidad proteica es muy parecida, siendo algo menor en las obtenidas en el separador de carne ( $PT_3$ ), que las elaboradas en la picadora ( $PT_1$ ). Ambas presentan ligeras ventajas sobre la solubilidad de las pastas tipo "cutter" ( $PT_2$ ).

El grado de destrucción de los tejidos es de gran importancia en la conservación posterior de los productos. Cuanto mayor es, caso de la muestra tipo "cutter" ( $PT_2$ ), mayor es la desnaturalización proteica que presenta. La destrucción de estructuras celulares provoca la salida de líquidos intracelulares que poseen una importante actividad enzimática e induce la insolubilización de la actomiosina. Las pastas de pescado obtenidas en la picadora o en el separador presentan niveles inferiores de destrucción que las producidas por picado y homogeneizado simultáneo ("cutter") (42).

La mayor pérdida de solubilidad proteica en las pastas "cutter" se mantiene a lo largo de todo el período de conservación, hecho observado también por Borderías y col. (43) en las pastas de bacaladilla obtenidas por este sistema. Respecto a la relación que existe entre la proteína soluble de las muestras  $PT_1$  y  $PT_3$ , se aprecia en la Tabla 7.4 que durante los cuatro primeros meses, el descenso de la solubilidad proteica es mayor en las pastas procedentes del separador de carne que en la de la picadora. A partir de este momento, se invierte el fenómeno presentando mayores niveles de proteína soluble la muestra  $PT_3$ . Hechos similares han sido observados en pastas de bacaladilla (43) y de bacalao (230), si bien el momento en que cambia la relación entre las solubilidades en ambos sistemas de obtención de pastas depende de las especies

estudiadas. Parece que las características propias de las proteínas o el contenido en lípidos puede estar relacionado con este hecho, pues en los casos comparables, bacaladilla y jurel, se observa que cuanto mayor es la proporción de grasas, antes aparece el fenómeno.

En la Figura 7.2 se aprecia la relación que existe, respecto a la solubilidad proteica, entre las pastas obtenidas en la máquina separadora de carne sin aditivos ( $PT_3$ ) y con aditivos ( $PN_2$ ,  $PCO_2$ ,  $PA_1$ ,  $PA_2$ ). Todas las muestras que contienen aditivos se comportan mejor que el testigo, lo que significa que han sufrido menor desnaturalización y/o. agregación proteica (57)(58). También conviene destacar que, en general, las diferencias entre el testigo y el resto de las muestras que se recogen en la Tabla 7.5 se mantienen dentro de los mismos niveles, hecho lógico por otra parte ya que todas llevan adicionadas los mismos protectores proteicos y ligantes de agua.

TABLA 7.5

Diferencias porcentuales de proteína soluble entre las muestras con aditivos y el testigo, en pastas elaboradas en el separador de carne

Muestra	Días de conservación						
	0	60	127	150	222	323	373
$PN_2 - PT_3$	0	20,02	---	17,85	34,51	33,45	19,84
$PCO_2 - PT_3$	0	---	20,74	17,36	32,48	24,42	17,96
$PA_1 - PT_3$	0	23,58	20,56	19,27	29,68	32,6	---
$PA_2 - PT_3$	0	17,15	17,38	23,02	24,55	32,07	---

El hecho de que la solubilidad proteica en todas las muestras con adi-



tivos sea muy parecida, (prácticamente igual dadas las proporciones en que se sitúan 70-75%) indica que los protectores lipídicos y las atmósferas empleadas, en estas condiciones, no ejercen influencias apreciables sobre la solubilidad proteica de las pastas. Así pues, las atmósferas de nitrógeno y anhídrido carbónico presentan las mismas ventajas, que el vacío o que el vacío y la mezcla de antioxidantes, respecto a este parámetro.

Las diferencias entre las muestras con aditivos y el testigo son debidas al efecto crioprotector de la glucosa y del glutamato monosódico, que a las concentraciones utilizadas (5% y 1% respectivamente) es óptimo (175) (177). El efecto sinérgico, que además existe entre ambos compuestos, ha sido demostrado durante la conservación de pastas de jurel a  $-20^{\circ}\text{C}$  y  $-14^{\circ}\text{C}$ , empleando estos crioprotectores a distintas concentraciones (7).

Comparando los datos obtenidos con la solubilidad mínima teórica a  $-20^{\circ}\text{C}$ , que según distintos autores puede alcanzar del 20 al 25%, (14) (25), se observa que en todos los casos, incluso en el testigo  $\text{PT}_2$ , se sitúa entre un 16-20% por encima de estos niveles, por lo que las pastas estudiadas a pesar del período de conservación transcurrido (373 días), están aun lejos del nivel mínimo de solubilidad proteica.

La disminución de la solubilidad proteica en jurel, es menor a la de especies magras tales como bacalao (231), merluza (194), bacaladilla y (43). En músculo de bacalao, conservado a  $-15^{\circ}\text{C}$  durante 8 semanas, la proteína soluble es el 45%, en pastas de merluza obtenidas en un separador de carne, a las 6 semanas de haber sido mantenidas a  $-20^{\circ}\text{C}$ , es

el 30% aproximadamente, y en pastas de bacaladilla obtenidas por el mismo sistema y conservadas a  $-20^{\circ}\text{C}$ , el 45% a las 8 semanas. Solubilidades análogas se encontraron en el testigo ( $\text{PT}_3$ ) a las 28 semanas. Estos datos concuerdan con las observaciones de distintos autores que indican que la proteína de pescado es más estable cuanto mayor es la cantidad de lípidos neutros disponibles (18)(72)(75). Las diferencias encontradas con los datos aportados por otros autores, para especies pertenecientes a los gádidos, también pudieran ser debidas al formaldehído producido por la reducción enzimática del óxido de trimetilamina, que actúa agregando proteínas (58)(90) y por tanto produciendo mayores niveles de insolubilización. El jurel al no ser una especie formadora de FA presenta tasas de solubilidad más elevadas.

Respecto a las pastas en las que se han incluido aditivos, las tasas de insolubilización alcanzadas corresponden con las observadas por Tejeda (7) hasta el séptimo mes de conservación y no son tan marcadas como las descritas por Noguchi y col. (177) utilizando mezclas de glucosa y glutamato monosódico adicionadas a las pastas de jurel. La diferencia del 67% de solubilidad proteica respecto del testigo, que describen dichos autores a la sexta semana de almacenamiento a  $-20^{\circ}\text{C}$ , no se alcanza en el presente trabajo, a lo largo de todo el período de conservación, ya que el mínimo de solubilidad obtenido en el testigo ( $\text{PT}_3$ ) es del 45% a partir del séptimo mes, frente al 25% a la sexta semana indicado por Noguchi y col. (177). Las discrepancias en los porcentajes obtenidos pueden, en parte, deberse a que estos autores conservan las pastas como "surimi", después de haberlas sometido a lavados previos, en los cuales se pierde gran parte de la proteína soluble (7).

De los resultados obtenidos por este tipo de análisis se deduce que la separadora de carne y la picadora producen menores tasas de insolubilización que el sistema tipo "cutter". Por otra parte, se observa que los aditivos ejercen una acción beneficiosa sobre la pérdida de solubilidad proteica manteniendo la calidad de la pasta y en consecuencia, prolongando su período de conservación.

#### 7.2.2.1.3 Determinación del enranciamiento

Indice de peróxidos (POV). Los resultados están expresados en la Tabla 7.6 y en las Figuras 7.3 y 7.4.

TABLA 7.6

Indice de peróxidos (meq/1000 g de grasa)

Muestra	Días de conservación								
	0	60	79	94	127	176	228	300	375
PT <sub>1</sub>	4,72	9,37	20,50	40,05	62,6	---	43,72	<u>47,00</u>	<u>36,90</u>
PT <sub>2</sub>	4,72	22,55	41,51	48,66	60,84	---	54,3	27,69	<u>31,04</u>
PT <sub>3</sub>	4,72	23,11	---	26,21	40,53	46,65	35,49	35,64	<u>36,73</u>
PN <sub>2</sub>	4,72	17,55	---	26,74	41,84	---	32,28	18,96	19,08
PCO <sub>2</sub>	4,72	---	12,35	14,08	---	13,47	14,13	12,35	11,72
PA <sub>1</sub>	4,72	10,53	---	12,54	16,13	---	17,60	16,45	11,66
PA <sub>2</sub>	4,72	---	---	9,80	10,80	12,71	---	15,19	6,50

-Los resultados subrayados corresponden a los controles en los cuales fueron apreciados sabores a rancio por el equipo de catadores.

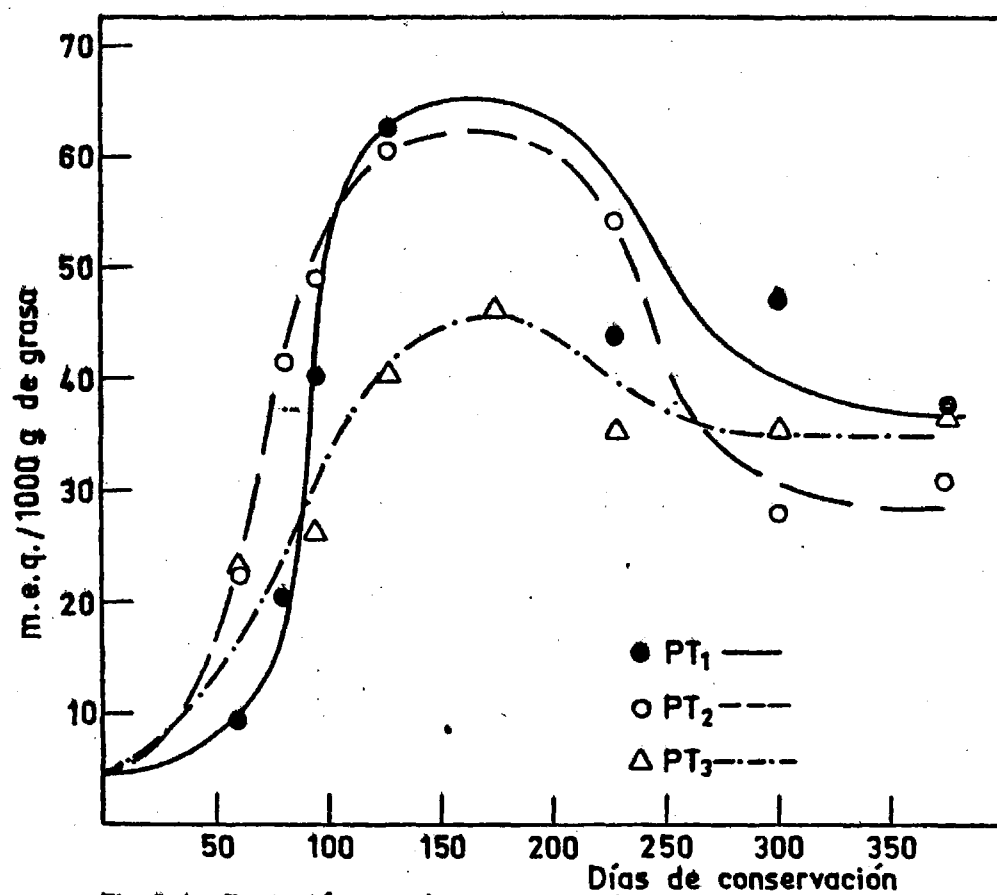


Fig.7.3.- Evolución del índice de peróxidos en las pastas procedentes de los tres sistemas de elaboración ensayados

Se observa en la Tabla 7.6 y en la Figura 7.3, que el índice de peróxidos, en las pastas testigos de los tres sistemas de obtención ensayados, (PT<sub>1</sub>, PT<sub>2</sub> y PT<sub>3</sub>), crece muy rápidamente careciendo de período de inducción. En estas muestras el incremento se aprecia desde el inicio de su conservación hasta los seis meses, tiempo en el cual se presenta

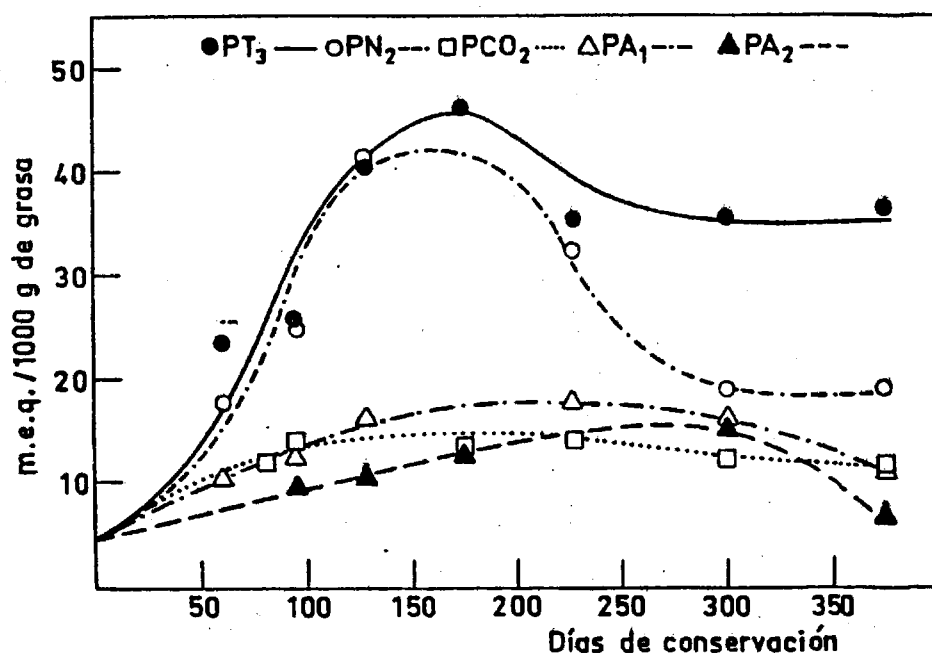


Fig. 7.4.- Evolución del índice de peróxidos en las pastas procedentes del separador de carne

el máximo para, a continuación descender. La disminución del POV también muy acusada, transcurre desde el sexto mes de conservación hasta el noveno mes. A partir de este momento, el índice de peróxidos parece estabilizarse. Esta evolución del POV se debe a que hasta el sexto mes de conservación las velocidades de formación de hidroperóxidos son superiores a la de descomposición en sus productos más estables. Cuando la concentración de hidroperóxidos en el medio es baja, su descomposi-

ción transcurre por un mecanismo monomolecular (106). Con el aumento en la concentración de estos productos, el mecanismo de descomposición pasa a ser bimolecular, incrementándose por tanto, la velocidad de descomposición y disminuyendo la velocidad neta de aparición de hidroperóxidos, que llega a anularse (máximo de la curva) a los seis meses de conservación e incluso hacerse negativa (rama descendente de la curva donde la velocidad de descomposición es mayor que la de formación de peróxidos). Finalmente, en el período de tiempo que el POV es estable, la velocidad neta de formación de hidroperóxidos se anula, lo que indica que de nuevo se igualan las velocidades de formación y descomposición, si bien a unos niveles más bajos.

La evolución del POV que se obtiene, en general, en la oxidación de lípidos en alimentos es el presentado en la Figura 4.18 en la cual, Labuza (18) indica que durante el período de inducción, y aún cierto tiempo después, la descomposición de hidroperóxidos transcurre por un mecanismo monomolecular. Al final de este período aparece la rancidez, antes de que se produzca el incremento rápido en la pendiente de la curva y de que la descomposición sea bimolecular. La comparación de la Figura 7.3 con la del autor anterior, sugiere que la descomposición de hidroperóxidos en las pastas estudiadas transcurre mediante un mecanismo bimolecular en los tres casos, dada la elevada velocidad de formación de peróxidos observada al comienzo de la conservación.

Generalmente en la mayoría de los sistemas lipídicos que se oxidan, la reacción en cadena va precedida de un período de inducción (Figura 4.17), pero en presencia de catalizadores fuertes o cuando los sustra-

tos son lípidos altamente insaturados (caso del jurel), el período de inducción se reduce enormemente o incluso no existe (162).

La ausencia de dicho período en la oxidación de lípidos de pescado durante la conservación al estado congelado ha sido detectada por algunos autores, sobre distintas especies tales como lisas (232)(233), caballa (190), etc, dependiendo de la temperatura de conservación, de la procedencia de los lípidos (lípidos de la piel, del músculo rojo, etc) del estado físico del sistema que se estudia (pescado entero, filetes, pastas, etc), del tratamiento a que se someta dicho sistema (envasado y tipo de envasado, presencia o no de aditivos, etc), etc.

En función de los sistemas de obtención de pastas, se observa (Tabla 7.6, Figura 7.3), que si bien las tres muestras llegan al máximo del POV al mismo tiempo (seis meses), el valor alcanzado por este es diferente, siendo muy parecido para las pastas de la picadora,  $PT_1$ , (65 m.e.q) y las de tipo "cutter" ( $PT_2$ ) (62 m.e.q.). El máximo es netamente inferior para las pastas obtenidas en el separador de carne  $PT_3$  (45 m.e.q.).

Durante los primeros tres meses, la muestra que presenta menor índice de peróxidos es la  $PT_1$ , momento a partir del cual y hasta el noveno mes, la concentración de peróxidos en  $PT_3$  es la inferior. Desde este instante, hasta el final del período de conservación estudiado (tiempo durante el cual la velocidad neta de formación de hidroperóxidos se anula), las tasas de peróxidos inferiores corresponden a la pasta tipo "cutter" ( $PT_2$ ).

Inicialmente la concentración mayor de los compuestos primarios de la autooxidación corresponde a  $PT_2$ , aunque a partir del cuarto mes de conservación, es rebasada por  $PT_1$ , que desde este momento, y durante el resto del período estudiado, presenta el mayor índice de peróxidos.

Se ha observado que la inversión en el orden de la concentración de compuestos peroxídicos, entre las pastas procedentes de la picadora y las de la separadora de espinas, que se presenta hacia los tres meses de conservación, puede estar relacionado con un fenómeno análogo que aparece al estudiar la proteína soluble. La solubilidad proteica durante los 4 meses iniciales es mayor en  $PT_1$  (muestra que durante este período tiene menor POV), después, en cambio, la menor insolubilización correspondía a la  $PT_3$  (muestra que durante este período tiene menor POV). Por lo tanto, la inversión que presentan ambos parámetros, en las pastas  $PT_1$  y  $PT_3$ , sucede a tiempos próximos, y uno a continuación de otro, es decir, niveles mayores de peróxidos se corresponden con mayores tasas de insolubilización de proteínas. Dicha insolubilización puede estar provocada al interaccionar los radicales libres, hidroperóxidos y sus productos de descomposición con las proteínas, dando lugar a la formación de agregados y polímeros (58)(62)(67)(71)(76)(85).

No se han encontrado datos bibliográficos que hagan referencia al distinto comportamiento frente al POV de las pastas obtenidas por los sistemas ensayados. Pero las diferencias observadas en su evolución deben estar basadas en tres puntos fundamentales: el distinto grado de destrucción del tejido, la mayor o menor manipulación sufrida por los pescados y, por tanto, del tiempo de elaboración, y por último a las pe-



queñas diferencias en la composición de las pastas surgidas al tratar, el pescado de forma diferente (fileteado y desollado en  $PT_1$  y  $PT_2$  que no se realiza en  $PT_3$ ). Las pastas obtenidas por picadora ( $PT_1$ ) y las de tipo "cutter" ( $PT_2$ ) que requieren el mismo proceso de elaboración se comporta de forma parecida (Figura 7.3); las diferencias existentes estarían justificadas por el distinto tamaño de partícula y grado de destrucción del tejido, así como al agua adicionada a  $PT_2$  durante su obtención. En la muestra  $PT_3$ , que requirió otro tratamiento, el índice de peróxidos evoluciona análogamente, si bien las velocidades de formación son menores y el máximo alcanzado es menos acusado.

La variación con el tiempo del POV en las pastas con aditivos se compara con el testigo del mismo sistema de obtención en la Tabla 7.6 y en la Figura 7.4. Se puede observar que la muestra envasada en atmósfera de nitrógeno ( $PN_2$ ) presenta una evolución semejante a las de los testigos, si bien se comporta ligeramente mejor que su testigo correspondiente ( $PT_3$ ). En el resto de las muestras estudiadas  $PCO_2$ ,  $PA_1$  y  $PA_2$ , la representación gráfica del índice de peróxidos corresponde a formas parabólicas. Todas las pastas con aditivos se comportan mejor que su testigo, es decir, presentan menores tasas de hidroperóxidos a lo largo del período de conservación.

La posición y nivel de los POV máximos -Tabla 7.7- permiten deducir unos hechos significativos. En las muestras  $PN_2$  y  $PCO_2$ , el máximo se presenta al mismo tiempo que el testigo  $PT_3$ , lo que indica que la autooxidación no se ha retardado sino que se ha inhibido. En cambio en  $PA_1$  y  $PA_2$  ocurren ambos fenómenos, la autooxidación se inhíbe y además es

TABLA 7.7

Tiempo de aparición y POV máximo

Muestras	Meses	POV*
PT <sub>1</sub>	5 - 6	65
PT <sub>2</sub>	5 - 6	62
PT <sub>3</sub>	5 - 6	46
PN <sub>2</sub>	5 - 6	42
PCO <sub>2</sub>	5 - 6	15
PA <sub>1</sub>	7 - 8	17
PA <sub>2</sub>	8 - 9	16

\* Deducido de las Figuras 7.3 y 7.4

desplazada en el tiempo. Tales hechos se pueden relacionar con el tipo de antioxidante utilizado. En PN<sub>2</sub> y PCO<sub>2</sub> la acción inhibidora de la oxidación se ejerce conjuntamente por los aditivos (protectores proteicos y ligantes de agua) y por la presencia de las atmósferas correspondientes (N<sub>2</sub> ó CO<sub>2</sub>, sobre un vacío de 80 torr). Los protectores proteicos y ligantes de agua presentan el efecto protector frente al enranciamiento a través de dos posibles mecanismos, uno directo y otro indirecto; por el mecanismo directo actuaría el glutamato monosódico y el tripolifosfato sódico. El efecto protector del glutamato monosódico se ha atribuido a su acción sinérgica y como antioxidante primario (tipo I) (154); el momento en que ejerce dichas acciones puede ser durante el período de inducción o en los estadios iniciales de la autooxidación como postulan Karel y col. (152), o por el contrario no actúan en este período sino que únicamente afectan a la velocidad de oxidación (poste

riormente al período de inducción) como consideran Marcuse y Fredriksson (151). En vista de lo observado en  $PN_2$ , el glutamato parece haber actuado según indican Marcuse y Fredriksson, pues dicha muestra y el testigo ( $PT_3$ ) sin glutamato (Figura 7.4), presentan la misma evolución hasta alcanzar el máximo y sólo se diferencian apreciablemente con posterioridad. El efecto del tripolifosfato sódico se debe a que es un antioxidante del tipo II.

El mecanismo indirecto de inhibición de la autooxidación de los protectores proteicos y ligantes de agua se debe a sus efectos protectores \* sobre las proteínas, compuestos que a su vez actúan protegiendo a los lípidos frente a la oxidación (83)(99)(143). Este mecanismo parece que en el presente trabajo no sea muy importante, pues aunque los niveles de solubilidad proteica en  $PN_2$  sean semejantes a los del resto de las muestras con aditivos (Figura 7.2) el índice de peróxidos difiere bastante.

Por otra parte, la acción de las atmósferas de nitrógeno y anhídrido carbónico (antioxidante tipo III) sobre el índice de peróxidos, tiene dos vertientes, la presencia de pequeñas concentraciones de oxígeno en el medio y la influencia propia de la atmósfera. Chiznov y Rodin (234) distinguen dos fases en la oxidación del pescado congelado; en primera instancia la oxidación es producida por el oxígeno del tejido y no influye la protección del envasado, en la segunda fase la oxidación se debe al oxígeno del exterior y un envase impermeable es capaz de proteger el pescado. Parece claro que el nivel de oxígeno existente en nuestros envases es suficiente para que la formación de peróxidos sea impo

tante ( $PT_1$ ,  $PT_2$  y  $PT_3$ ), aunque estahdo situados probablemente, en la segunda fase descrita por dichos autores.

En cuanto a la acción específica de las atmósferas ensayadas, el anhídrido carbónico se comporta mucho mejor que el nitrógeno (Tabla 7.6 y Figura 7.4), fenómeno que corrobora lo indicado por Schmidt-Hebbel (195), el cual describe que el  $CO_2$  tiene una acción protectora mayor que el nitrógeno. El  $PCO_2$  presenta prácticamente las mismas tasas de hidroperóxidos que  $PA_1$  y  $PA_2$  hecho muy importante desde el punto de vista económico y toxicológico.

En las muestras  $PA_1$  y  $PA_2$ , los antioxidantes adicionados son del tipo I (BHA, BHT, PG) y del tipo II (ácido cítrico, EDTA) que junto con los protectores proteicos, ligantes de agua y el envasado a vacío, hacen que los niveles de hidroperóxidos se mantengan muy bajos durante todo el período de conservación. El retraso entre el máximo de las curvas correspondientes a  $PA_1$  y  $PA_2$  (Figura 7.4) puede estar provocado por el efecto adicional del EDTA, en  $PA_2$ .

No obstante lo indicado, hay que tener en cuenta que la inclusión en las pastas de antioxidantes, hace que los resultados obtenidos por medio de este índice, no tenga igual significación que en las muestras exentas de ellos (206).

No se ha observado que exista correspondencia entre los datos obtenidos por el índice de peróxidos y los aportados por el equipo de catadores, ya que la detección organoléptica de la rancidez, en ningún caso, coin

cide con los máximos del POV, observándose siempre en controles posteriores a la aparición de dicho máximo e incluso no detectándose durante el período de conservación estudiado. Estos resultados concuerdan con los datos aportados por Hardy y Smith (202), Cole y Keay (235) y Tejada (7) que tampoco encuentran una correlación directa entre la apreciación de la rancidez organoléptica y la obtenida a partir del índice de peróxidos, estimando el primero de estos autores que puede deberse a que la producción y descomposición de hidroperóxidos no es estequiométrica, resultando por lo tanto valores no correlacionados.

Hay que tener en cuenta además, que la descomposición de los hidroperóxidos no da lugar a compuestos detectables organolépticamente en una primera etapa, según se ha indicado en el Capítulo 4 de esta memoria.

En vista de los resultados obtenidos por este tipo de análisis se deduce que de los tres sistemas de obtención de pastas ensayados, se comportan mejor las elaboradas en el separador de carne ( $PT_3$ ), seguido por las del sistema tipo "cutter" ( $PT_2$ ) y las de la picadora ( $PT_1$ ) que son muy semejantes entre sí. Respecto a las que llevan aditivos, todas se comportan mejor que el testigo ( $PT_3$ ), pero las que mejor resultan son las  $PCO_2$ ,  $PA_1$  y  $PA_2$ , observándose que la atmósfera de  $CO_2$  produce el mismo efecto que la mezcla de antioxidantes  $A_1$  y  $A_2$  si bien la aparición del máximo se presenta con anterioridad y al mismo tiempo que en el resto de las muestras ( $PT_1$ ,  $PT_2$ ,  $PT_3$  y  $PN_2$ ).

Índice del ácido 2-tiobarbitúrico (TBA). Los resultados expresados en absorbancias a 532 nm, se recogen en la Tabla 7.8 y en las Figuras 7. y 7.6.

TABLA 7.8

Indice del ácido 2-tiobarbitúrico

Muestra	Días de conservación							
	0	60	94	127	160	235	300	375
PT <sub>1</sub>	0,096	0,243	0,148	0,369	0,870	0,870	<u>0,520</u>	<u>0,482</u>
PT <sub>2</sub>	0,096	-	0,253	0,491	0,692	0,669	0,510	<u>0,379</u>
PT <sub>3</sub>	0,096	0,329	0,253	0,368	0,287	0,572	0,516	<u>0,351</u>
PN <sub>2</sub>	0,096	0,140	0,123	0,161	0,165	0,416	0,483	0,235
PCO <sub>2</sub>	0,096	0,138	0,157	-	0,172	0,460	0,322	0,352
PA <sub>1</sub>	0,096	0,134	0,079	0,101	0,111	0,356	0,329	0,124
PA <sub>2</sub>	0,096	0,046	-	0,199	0,218	0,395	0,261	0,112

- Los datos subrayados corresponden a los controles en los cuales se apreciaron sabores a rancio por el equipo de catadores.

En la Figura 7.5 se observa que el índice del ácido 2-tiobarbitúrico, en los tres sistemas de obtención de pastas ensayados (PT<sub>1</sub>, PT<sub>2</sub> y PT<sub>3</sub>) se incrementa al principio de la conservación. Inicialmente y durante un escaso período de tiempo, el aumento es lento; a partir de los dos meses evoluciona con mayor rapidez hasta que alcanza el máximo hacia el sexto o séptimo mes de conservación. A continuación se produce un descenso rápido desde el séptimo mes hasta el final del período estudiado.

La zona a la izquierda del máximo en la Figura 7.5 corresponde al incremento en la formación de malonaldehído como consecuencia de la descomposición de hidroperóxidos (141), de dihidroxiperóxidos (125) y de áci

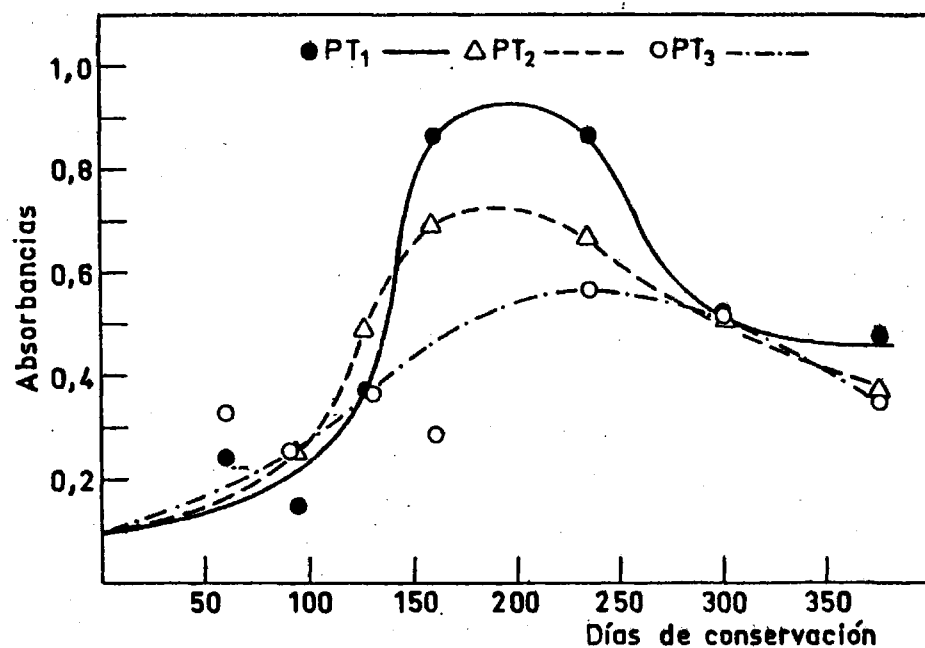


Fig. 7.5.- Evolución del índice de TBA en las pastas procedentes de los tres sistemas de elaboración ensayados

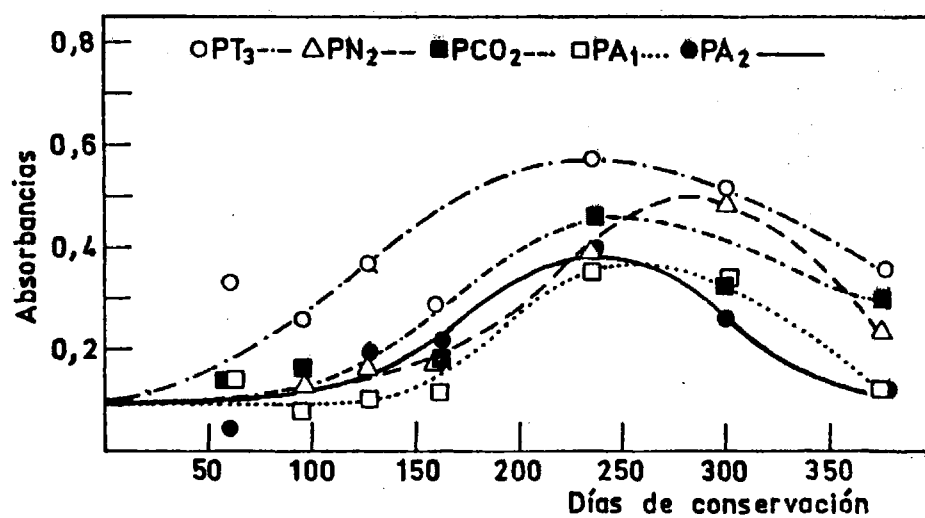


Fig. 7.6. Evolución del índice de TBA en las pastas procedentes del separador de carne

dos grasos altamente insaturados, así como a la degradación oxidativa de alquenales y 2,4-alcadienales.

En consecuencia, una vez alcanzado el máximo de concentración de MA se inicia una disminución en la concentración de los productos capaces de reaccionar con el ácido 2-tiobarbitúrico. El descenso del índice de TBA entre el séptimo y el octavo mes de conservación puede deberse a que el aldehído malónico no es un producto final estable (207) y reacciona con gran cantidad de grupos activos de las proteínas y productos de descomposición de las mismas, tales como aminoácidos, péptidos, etc. (62)(79)(92)(94)(95)(97). Deng y col. (232) sugieren que este fenómeno es debido también a la disminución de la oxidación, inducida por los productos de hidrólisis de los lípidos (ácidos grasos).

En la Figura 7.5 se observa que durante los tres primeros meses, el índice de TBA de las muestras  $PT_1$ ,  $PT_2$  y  $PT_3$  evoluciona de igual manera, transcurrido este período, dicho índice se modifica de forma diferente. Los valores máximos de TBA de cada sistema de obtención de pastas son distintos, siendo el más elevado el que presentan las pastas procedentes de la picadora  $PT_1$ , seguido por el de las pastas tipo "cutter". El valor inferior de entre los máximos corresponde a las pastas obtenidas en el separador de carne ( $PT_3$ ). El período de conservación en el que se alcanza tales máximos es prácticamente igual para las muestras  $PT_1$  y  $PT_2$  (del sexto al séptimo mes), y algo mayor para la  $PT_3$  hacia el octavo. El tiempo de aparición del máximo y su valor está expresado en la Tabla 7.9.



TABLA 7.9

Tiempo de aparición y TBA máximo

Muestra	Meses de conservación	TBA*
PT <sub>1</sub>	6 - 7	0,930
PT <sub>2</sub>	6 - 7	0,720
PT <sub>3</sub>	7 - 8	0,570
PN <sub>2</sub>	9 - 10	0,480
PCO <sub>2</sub>	8 - 9	0,460
PA <sub>1</sub>	8 - 9	0,360
PA <sub>2</sub>	7 - 8	0,380

\* Las absorbancias han sido obtenidas en las Figuras 7.5 y 7.6.

Resulta lógico que las pastas tipo PT<sub>1</sub> y PT<sub>2</sub> posean índices de TBA superiores a PT<sub>3</sub>, pues en ellas existen mayores concentraciones de compuestos peroxídicos (Figura 7.3), precursores del MA. El desplazamiento del máximo del índice de TBA en PT<sub>3</sub> puede deberse a las mismas causas. La desigualdad entre la diferencia de los valores máximos de TBA de las muestras PT<sub>1</sub> y PT<sub>2</sub>, respecto a la que presenta los máximos de POV, se puede justificar teniendo en cuenta que, al existir mayor destrucción del tejido, la interacción entre las proteínas y el aldehído malónico es mayor. Así pues, la proporción de MA que queda en disposición de reaccionar con el ácido 2-tiobarbitúrico es menor, con lo cual baja el índice de TBA al tiempo que aumenta la pérdida de solubilidad proteica (Figura 7.1).

Comparando el tiempo de conservación transcurrido hasta la aparición de los máximos de los índices de peróxidos y de TBA (Tablas 7.7 y 7.9) en las muestras de pastas sin aditivos obtenidas por diferentes procedimientos ( $PT_1$ ,  $PT_2$  y  $PT_3$ ), se observa que el de POV se alcanza entre los meses quinto y sexto para las tres muestras indicadas, en cambio, el máximo de índice de TBA aparecen entre el sexto y séptimo mes en  $PT_1$  y  $PT_2$  y entre el séptimo y el octavo mes para el  $PT_3$ , es decir, el tiempo al que se obtiene el valor máximo del índice del ácido 2-tiobarbitúrico está retrasado (1 ó 2 meses) con respecto al máximo en el índice de peróxidos. Como se ha apuntado antes, ello se debe a que los compuestos peroxídicos son los precursores del aldehído malónico. Por lo tanto, a medida que aumente la descomposición de tales productos, mayor será la formación de MA. La velocidad de descomposición de peróxidos se hace mayor en la rama descendente de la curva, una vez pasado el máximo (Figura 7.3) y es a partir de este momento cuando crece más rápidamente la concentración del aldehído malónico y el índice de TBA llega a sus niveles más altos.

La evolución progresiva hasta el máximo en el TBA a medida que el POV empieza a decrecer, fenómeno detectado por varios autores (232)(233) es una característica del período de la oxidación de lípidos en que la descomposición de hidroperóxidos transcurre por un mecanismo bimolecular (Figura 4.17). Con ello se justifica que en el TBA se esboce un período de inducción del que carece el POV.

No se han encontrado datos bibliográficos que hagan referencia al distinto comportamiento frente al índice de TBA de las pastas obtenidas

por los diferentes sistemas ensayados. Solamente el testigo transformado en el separador de carne  $PT_3$  es comparable con los resultados obtenidos por otros autores. Los valores de la muestra  $PT_3$  son análogos a los encontrados por Tejada (7) en pastas obtenidas de la misma forma que el testigo indicado.

Comparando los datos obtenidos en el índice de TBA de las pastas de los tres sistemas, con los citados por Borderías (228) para jurel conservado al estado refrigerado y capturado en la misma época del año, se deduce que las pastas obtenidas por picado alcanzan los mismos valores al cabo de 4-5 meses, que el jurel en refrigeración durante 14 días, mientras que las de tipo "cutter" lo hacen a los 4 meses y las procedentes del separador a los 5-6 meses.

La evolución del índice del ácido 2-tiobarbitúrico en función de los aditivos empleados respecto al testigo está representado en la Figura 7.6. Como se observa, todas las muestras tratadas se comportan mejor que el testigo y presentan un claro período de inducción, finalizado el cual, las curvas adquieren una forma análoga a la de  $PT_3$ . La longitud del período de inducción es muy parecida en todas las muestras si bien es ligeramente mayor en  $PA_1$ .

Las diferencias entre los máximos de las distintas muestras con aditivos y el testigo  $PT_3$ , son las que se indican en la Tabla 7.10.

Como ya ocurrió con el índice de peróxidos, la muestra que presenta el máximo más próximo al de la  $PT_3$  es  $PN_2$  (Tabla 7.10), seguido por  $PCO_2$  y con mayor separación  $PA_1$  y  $PA_2$ . Las diferencias existentes entre el

TABLA 7.10

Diferencias entre los máximos del índice de TBA  
de las muestras con aditivos y el PT<sub>3</sub>

Muestras	Absorbancia
PT <sub>3</sub> -PN <sub>2</sub>	0,090
PT <sub>3</sub> -PCO <sub>2</sub>	0,110
PT <sub>3</sub> -PA <sub>1</sub>	0,210
PT <sub>3</sub> -PA <sub>2</sub>	0,190

testigo y las muestras PCO<sub>2</sub> y PN<sub>2</sub> serían debidas, por una parte, a la presencia en las pastas de protectores proteicos y ligantes de agua que pueden actuar como catalizadores negativos de la autooxidación de lípidos y por otra, a la presencia de las atmósferas de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

Las diferencias entre el comportamiento de PN<sub>2</sub> y PCO<sub>2</sub>, en cuanto al máximo alcanzado son muy escasas, lo que presupone el efecto similar de ambas atmósferas en cuanto a la inhibición de la oxidación, puesto que los aditivos que poseen son idénticos. Mayores efectos inhibidores se presentan en las muestras PA<sub>1</sub> y PA<sub>2</sub>, pues prácticamente a todo lo largo del período de conservación son las que mejor se comportan respecto a este índice, con lo que se comprueba la eficaz acción de los antioxidantes incorporados. El efecto inhibidor del EDTA no es apreciable, dada la escasa diferencia entre los máximos de ambas muestras.

El período de tiempo al que aparecen los máximos es diferente según la muestra de que se trate (Tabla 7.9). En las pastas con aditivos, están

retrasados con respecto al testigo, excepto en las muestras  $PA_2$  en que se presenta al mismo tiempo. Parece lógico que en  $PN_2$ ,  $PCO_2$  y  $PA_1$  ocurra ese fenómeno ya que indica que la oxidación, además de inhibida, ha sido retrasada, pero lo que resulta sorprendente es que la muestra en la que más tarde aparece el máximo sea la  $PN_2$ , cuyo índice de peróxidos máximo (de casi igual valor que el del testigo) se acusa al mismo tiempo que el de la muestra  $PT_3$ . No obstante, hay que indicar que aunque en  $PCO_2$ ,  $PA_1$  y  $PA_2$  se presenta el máximo antes que en  $PN_2$ , los niveles de TBA alcanzados en este momento (sobre el octavo mes de conservación) por la muestra  $PN_2$ , son superiores al máximo de  $PA_1$  y  $PA_2$  y muy próximos a los de  $PCO_2$ . El valor más alto del índice de TBA en la muestra  $PA_2$  se presenta, como se ha indicado, al mismo tiempo que el del testigo, hecho también poco explicable teniendo en cuenta que la incidencia de antioxidantes debería no solo inhibir, sino también retrasar la oxidación, como sugería el índice de peróxidos, donde su máximo era el último en aparecer.

Por tanto, se puede decir que existe cierta relación entre el índice de TBA y el de peróxidos (142) en las pastas  $PT_1$ ,  $PT_2$  y  $PT_3$ , pero no hay tal correspondencia en el resto de las muestras. Este comportamiento que a primera vista parece anómalo, está descrito por Zipser y col. (206) para muestras que llevan antioxidantes, considerando estos autores más significativos en este caso los datos aportados por el TBA que por el POV.

No se ha observado que exista una dependencia directa entre los resultados obtenidos con el índice de ácido 2-tiobarbitúrico y los aportados por el equipo de catadores, ya que la detección organoléptica del

enranciamiento en ningún caso coincide con el máximo de las curvas, observándose siempre en controles posteriores a la aparición de dicho máximo e incluso no detectándose a lo largo del período de conservación estudiado.

El efecto combinado del envasado y los aditivos han evitado aparición de sabores y olores a rancio. A resultados similares llegan, también, diversos autores (192)(232)(233) en la conservación de otros productos que no sufren gran destrucción del músculo.

En vista de los resultados obtenidos por este tipo de análisis se deduce, que de los tres sistemas de obtención ensayados se comportan mejor las pastas elaboradas con el separador de carne ( $PT_3$ ), seguidas por las de tipo "cutter" ( $PT_2$ ) y las de la picadora ( $PT_1$ ). Respecto a las que llevan aditivos, todas presentan ventajas frente al testigo ( $PT_3$ ). La muestra  $PN_2$  alcanza el máximo de la curva con posterioridad a cualquier otra, si bien con un valor superior al de las demás.  $PCO_2$  también presenta un máximo mayor que  $PA_1$  y  $PA_2$ , que son las muestras que mejor parecen comportarse frente a este índice.

Ácidos grasos libres. Los resultados de los análisis de ácidos grasos libres efectuados en el transcurso del período de conservación de las pastas, expresados en tanto por ciento de ácido oleico, se recogen en la Tabla 7.11 y están representados en las Figuras 7.7 y 7.8.

En la tabla 7.11 y en la Figura 7.7 se observa que la concentración de los ácidos grasos libres, en los tres sistemas de obtención de pastas

TABLA 7.11

Acidos grasos libres (FFA)(en % de ácido oleico)

Muestra	Días de conservación								
	0	60	79	94	127	165	228	300	375
PT <sub>1</sub>	4,22	7,52	8,10	6,05	8,05	12,05	15,07	---	<u>16,00</u>
PT <sub>2</sub>	4,22	--	9,40	6,74	9,12	11,51	14,17	---	<u>14,56</u>
PT <sub>3</sub>	4,22	9,50	--	6,06	6,62	8,70	10,80	8,6	<u>11,78</u>
PN <sub>2</sub>	4,22	5,86	--	5,55	5,52	8,36	8,27	6,54	9,00
PCO <sub>2</sub>	4,22	--	4,97	4,02	4,86	6,70	7,94	6,04	8,62
PA <sub>1</sub>	4,22	--	5,69	4,62	5,28	7,32	8,58	6,22	8,72
PA <sub>2</sub>	4,22	--	6,09	4,07	4,58	6,74	8,15	5,56	8,5

- Los datos subrayados corresponden a los controles en los cuales son apreciados sabores a rancio por el equipo de catadores.

ensayados, se incrementa hasta el octavo mes de conservación, a partir del cual tiende a estabilizarse asintóticamente. Anderson y Ravesi (65) y otros autores encuentran que las curvas de formación de FFA son logarítmicas con una velocidad inicial elevada que, a continuación, se hace mucho más lenta (asintótica). El valor asintótico decrece en general con la temperatura de conservación. Se han dado varias teorías para explicar estos fenómenos. Olley y col. (236) se basan en los efectos que tienen sobre la hidrólisis de lípidos, las cantidades variables de agua libre que existe en el músculo en función de la temperatura de conservación. Anderson y Ravesi (65) sugieren que son debidas a las modificaciones que ocurren en los alrededores del disolvente como consecuencia de la formación de FFA durante la conservación al estado congelado. La

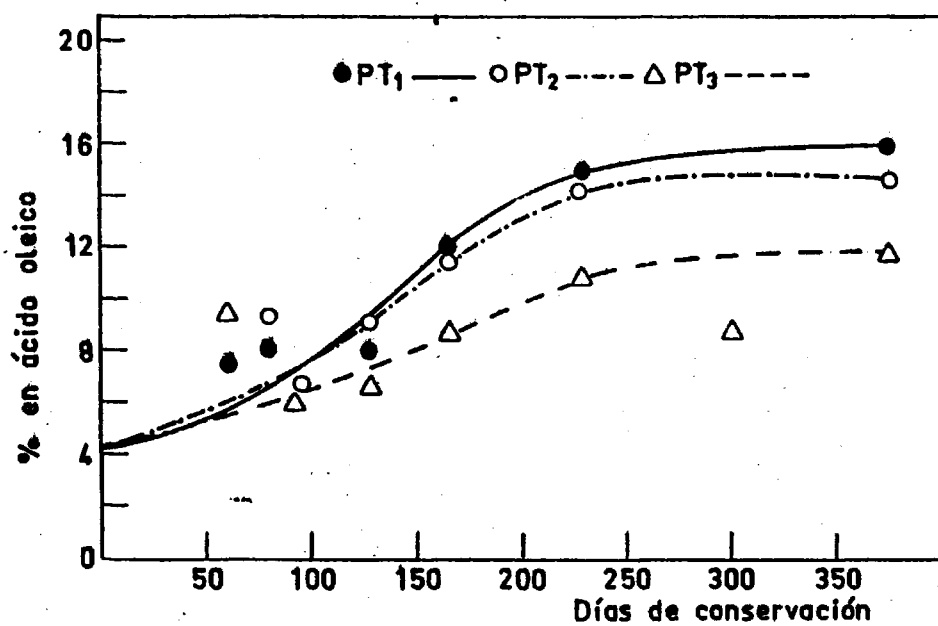


Fig. 7.7.- Evolución del índice de FFA en las pastas procedentes de los tres sistemas de elaboración ensayados

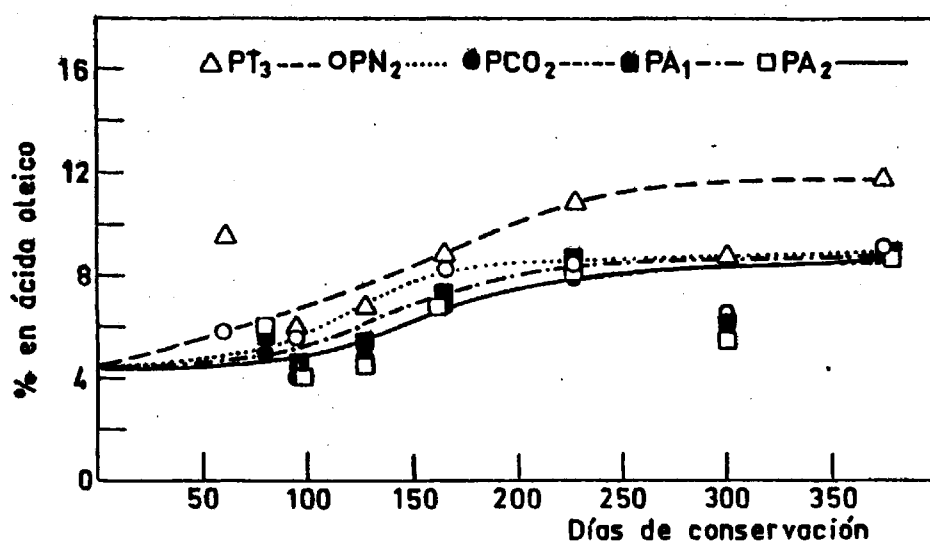


Fig. 7.8.- Evolución del índice de FFA en las pastas procedentes del separador de carne



razón entre los FFA y el agua disponible en el músculo congelado, más, que el valor absoluto del agua libre, determina la extensión de la hidrólisis de lípidos. Esta teoría permite explicar las elevadas velocidades iniciales de formación de ácidos grasos libres y de pérdida de solubilidad proteica, así como su posterior disminución (65).

Otros autores han encontrado que, tras el crecimiento rápido de la concentración de FFA durante parte del período de conservación, se produce un descenso que podría deberse a interacciones entre ácidos grasos libres y moléculas proteicas adicionales, tales como péptidos formados por hidrólisis proteolíticas (233). Las interacciones entre FFA y proteínas han sido ampliamente descritas (58)(63)(64)(65)(73).

Las diferencias en el comportamiento de los FFA entre especies puede deberse, a la existencia de distintas concentraciones de lípidos, a diferencias en la actividad proteolítica y de lipasas, a las variaciones en la proporción de lípidos saturados a insaturados o de triglicéridos a fosfolípidos, etc (233).

Como se observa en la Figura 7.7, las pastas obtenidas en el separador de carne ( $PT_3$ ) son las que poseen menores niveles de FFA. Las realizadas en la picadora ( $PT_1$ ) y las de tipo "cutter" ( $PT_2$ ) presentan concentraciones muy parecidas. Las diferencias, aunque muy escasas, se hacen más acusadas a medida que avanza la conservación (Tabla 7.12).

El mayor período de tiempo que se requiere para transformar el pescado en pastas por picado ( $PT_1$ ) y por picado y homogeneización simultáneo ( $PT_2$ ), frente a las del separador de carne ( $PT_3$ ), puede prolongar la

TABLA 7.12

Diferencias porcentuales de ácidos grasos libres entre las pastas de los tres sistemas de obtención ensayados

Muestras	Días de conservación		
	0	165	375
PT <sub>1</sub> -PT <sub>3</sub>	0	3,35	4,22
PT <sub>1</sub> -PT <sub>2</sub>	0	0,54	1,44
PT <sub>2</sub> -PT <sub>3</sub>	0	2,81	2,78

actividad de lipasas y fosfolipasas e incrementar la producción de ácidos grasos libres. Durante la conservación al estado congelado la acción de tales enzimas está limitada ya que se inactivan totalmente a -25°C (101).

No se han encontrado datos bibliográficos que hagan referencia al distinto comportamiento frente al FFA de las pastas obtenidas por los diferentes sistemas ensayados. Sólo se han estudiado en este índice las pastas transformadas en el separador de carne (PT<sub>3</sub>), encontrándose resultados análogos en las pastas procedentes de jurel (7).

En la Figura 7.8 se observa la evolución del índice de ácidos grasos libres en las muestras que llevan aditivos. Todas ellas se comportan mejor que el testigo PT<sub>3</sub>, no existiendo prácticamente ninguna diferencia a lo largo de todo el período de conservación estudiado, en función del tratamiento a que se han sometido dichas pastas (PCO<sub>2</sub>, PN<sub>2</sub>, PA<sub>1</sub> y PA<sub>2</sub>). Esto se corresponde con los datos aportados por la bibliografía

que indican que los antioxidantes no afectan a la producción de ácidos grasos libres por vía enzimática, aunque sí lo hacen los protectores proteicos (7). Su acción, en este caso, no puede detectarse al incluirse en todas las muestras en las mismas condiciones, de ahí el comportamiento similar de las pastas con aditivos.

En las muestras  $PT_1$ ,  $PT_2$  y  $PT_3$ , la que tiene mayor solubilidad proteica ( $PT_3$ ), es aquella que presenta menor índice de ácidos grasos libres. El mismo fenómeno se aprecia comparando las muestras  $PT_3$  con  $PCO_2$ ,  $PN_2$ ,  $PA_1$  y  $PA_2$  (Figuras 7.2 y 7.8). En  $PT_1$  y  $PT_2$  las diferencias de solubilidades proteicas y de FFA, entre sí, son muy escasas, no obstante, parece que existe una relación inversa a la anterior, tal vez porque, dentro de estos niveles, el grado de destrucción del tejido influye más que el tanto por ciento de ácidos grasos libres en el medio. Entre  $PCO_2$ ,  $PN_2$ ,  $PA_1$  y  $PA_2$  no existen diferencias, ni en la proteína soluble, ni en el índice de FFA. Así pues, todo parece indicar que existe una relación inversa entre la formación de ácidos grasos libres y la pérdida de solubilidad proteica en las pastas. A análogos resultados llegan varios autores que encuentran que los ácidos grasos libres procedentes de hidrólisis de lípidos, provocan la insolubilización de las proteínas (64)(65)(66).

Los ácidos presentes en el jurel son de cadena larga y por tanto, de elevado peso molecular, lo que sugiere que los FFA procedentes de la hidrólisis de lípidos no deben influir en la aparición de olores y sabores a rancio; en cambio, los formados en el transcurso de la degradación de compuestos autooxidativos (104), debido a su pequeño peso mole-

lar, son suficientemente solubles y volátiles para contribuir a la aparición de tales olores y sabores.

A la vista de los resultados obtenidos por este tipo de análisis se puede establecer que de los tres sistemas de elaboración ensayados, las pastas que se comportan mejor son las realizadas en el separador de carne PT<sub>3</sub>; que existe una relación inversa entre solubilidad proteica y la proporción de ácidos grasos libres y, por último, que los diferentes tratamientos con aditivos y atmósferas a que han sido sometidas las pastas presentan el mismo efecto sobre la formación de ácidos grasos libres.

Estudio de la evolución de los ácidos grasos en lípidos de pastas de pastas de jurel, mediante cromatografía gas-líquido. La composición en ácidos grasos del músculo de jurel se indican en las Tablas 7.13 y 7.14. Como se observa, responde a las características típicas de los lípidos de pescado. No obstante, cabe señalar ciertas diferencias respecto a especies afines como son la caballa e incluso dentro del mismo género (*Trachurus japonicus*) (Tabla 7.15).

El jurel (*Trachurus trachurus* L.) contiene una proporción muy elevada de ácidos insaturados (66,9%) y baja de saturados (32,1%). Los poliinsaturados (27,4%), que son muy abundantes en animales acuáticos y en especial en aquellos de origen marino (29), pertenecen a las dos familias tipificadas en los ácidos linoleico y linolénico, existiendo mayor proporción de la última (2,5% y 24,8%, respectivamente). El ácido linoleico (C<sub>18</sub>:2ω6) (esencial) se encuentra en una concentración del 1,5%,

TABLA 7.13

Composición de ácidos grasos del músculo de jurel\*

Acidos <sup>a</sup>	Lípidos totales	Acidos <sup>a</sup>	Lípidos totales
C <sub>14</sub> :0	5,8	C <sub>18</sub> :2ω6	1,5
C <sub>14</sub> :1	0,2	C <sub>18</sub> :3ω3	0,4
C <sub>15</sub> :0	0,5	C <sub>20</sub> :1ω9	5,7
C <sub>16</sub> :0	20,3	C <sub>20</sub> :5ω3	7,2
C <sub>16</sub> :1ω7	5,3	C <sub>22</sub> :1ω9	7,3
C <sub>16</sub> :2	0,5	C <sub>22</sub> :5ω6	1,0
C <sub>17</sub> :0	0,5	C <sub>22</sub> :5ω3	1,7
C <sub>18</sub> :0	5,1	C <sub>22</sub> :6ω3	14,9
C <sub>18</sub> :1ω9	21,1	D <sub>1</sub> <sup>b</sup>	0,7
		D <sub>2</sub> <sup>c</sup>	0,2

a) Expresados en tanto por ciento, supuesta lineal la respuesta del detector.

b) Compuesto no identificado con una LEC en DEGS de 20,77.

c) Compuesto no identificado con una LEC en DEGS de 22,20.

\* Además de los ácidos tabulados, existen trazas de C<sub>12</sub>:0, C<sub>13</sub>:0, C<sub>15</sub>:1, C<sub>20</sub>:2 y C<sub>20</sub>:4ω6.

próxima a la existente en los lípidos de origen marino (Tabla 7.15), y es el punto de partida de la síntesis metabólica de todos los ácidos que configuran su familia (13).

El ácido linolénico (C<sub>18</sub>:3ω3), cuya concentración es 0,4% se encuentra dentro de los valores indicados en la bibliografía para especies simi-

TABLA 7.14

Composición en ácidos grasos del músculo de jurel

Acidos	Tanto por ciento
Saturados	32,1
Insaturados	66,9
Monoinsaturados	39,5
Poliinsaturados	27,4
Penta + hexainsaturados	24,9
Diinsaturados	2,0

lares (Tabla 7.15), tiene gran importancia pues es precursor de la mayoría de los ácidos poliinsaturados, cuya elevada concentración caracteriza a los lípidos de origen marino.

Los ácidos grasos monoinsaturados pertenecen, excepto el  $C_{16}:1\omega7$ , a la familia del ácido oleico (Tabla 7.13), y sus concentraciones son acordes con los datos bibliográficos anteriormente consignados. En general, los compuestos determinados cromatográficamente como  $Cx:1\omega9$  van acompañados por proporciones variables de algunos de sus isómeros (29). El ácido oleico determinado en músculo de caballa está compuesto por el 78% de  $C_{18}:1\omega9$  y el 17% de  $C_{18}:1\omega7$  (240). formado por la adición de dos grupos metilo al  $C_{16}:1\omega7$ .

En cuanto a los ácidos grasos saturados, los más importantes son el  $C_{14}:0$ , el  $C_{16}:0$  y el  $C_{18}:0$ , con unas concentraciones porcentuales de 5,81, 20,29 y 5,07, respectivamente. Otros ácidos grasos saturados que

TABLA 7.15

Composición en tanto por ciento, de los ácidos grasos más abundantes  
de lípidos de diferentes pescados

Acidos	Jurel* (215)	Bacalao (237)	Caballa (238)
14:0	2,2	1,4	5,7
16:0	24,0	19,6	16,3
16:1	6,0	3,5	5,9
18:0	8,0	3,8	3,2
18:1	15,5	13,8	15,3
18:2ω6	1,0	0,7	1,5
18:3ω3	1,1	0,1	0,6
18:4ω3	-	0,4	1,3
20:1	-	3,0	8,4
20:4ω6	2,1	2,5	0,6
20:5ω3	7,3	17,0	7,1
22:1	-	1,0	13,0
22:5ω3	2,4	1,3	1,3
22:6ω3	25,3	29,8	11,4
Saturados	34,2	24,8	25,2
Insaturados	60,7	73,1	66,4
Monoinsaturados	21,5	21,3	42,6
Poliinsaturados	39,2	51,8	23,8

\* Trachurus japonicus

han sido encontrados, aunque en mejores proporciones, son los 15:0 y 17:0. Los ácidos que se encuentran en mayores cantidades en el pescado son  $C_{16}:0$ ,  $C_{18}:1$  y  $C_{22}:6$ , con concentraciones del 20,3%, 21,1% y 14,9%, respectivamente, que representan el 56,3% del total de los ácidos grasos que contiene el músculo de jurel. En orden de importancia cuantitativa les siguen  $C_{22}:1$ ,  $C_{20}:5$ ,  $C_{20}:1$ ,  $C_{14}:0$ ,  $C_{16}:1$  y  $C_{18}:0$  (Tabla 7.13).

La composición de los ácidos grasos más importantes de los lípidos de las pastas de músculo de jurel a lo largo del período de conservación estudiado, está indicada en la Tabla 7.16.

Las variaciones observadas en las concentraciones en los ácidos grasos considerados tanto individualmente como agrupados, son muy pequeñas y poco significativas.

Diversos autores han estudiado la evolución de los ácidos grasos de músculo de pescado conservados por el frío, con el fin de determinar la oxidación de lípidos. Los productos primarios de la oxidación son hidroperóxidos que se descomponen rápidamente, en general, a compuestos carbonílicos. Por estos motivos, el desarrollo de la rancidez oxidativa debería de determinarse tanto por sus productos primarios, como por los secundarios. La formación de ciertos compuestos carbonílicos (190)(239)(240), así como las modificaciones en la composición de ácidos grasos (101)(211)(212) han sido objeto de diversos estudios, en los que se llegan a resultados distintos e incluso contradictorios.

Los cambios observados en la composición de ácidos grasos dependen de



TABLA 7.16

Composición en ácidos grasos de los lípidos de jurel a lo largo del período de conservación

Muestra PT<sub>1</sub>

Acido:	Días de conservación			
	59	94	177	375
C <sub>14</sub> :0	5,7	5,2	5,8	5,1
C <sub>16</sub> :0	21,8	21,9	20,9	20,7
C <sub>16</sub> :1ω7	5,6	4,5	4,5	4,9
C <sub>18</sub> :0	4,7	5,7	5,2	5,4
C <sub>18</sub> :1ω9	22,8	23,0	21,5	22,6
C <sub>18</sub> :2ω6	1,3	1,5	2,0	1,8
C <sub>20</sub> :1ω9	4,8	4,9	5,7	4,2
C <sub>20</sub> :5ω3	7,6	6,5	6,9	7,6
C <sub>22</sub> :1ω9	5,2	5,0	6,3	4,0
C <sub>22</sub> :5ω6	-	0,1	0,9	0,9
C <sub>22</sub> :5ω3	1,4	1,7	2,0	2,3
C <sub>22</sub> :6ω3	14,6	15,3	15,7	17,4

Muestra PT<sub>2</sub>

Acido	Días de conservación			
	59	94	230	375
C <sub>14</sub> :0	6,6	6,3	6,4	6,0
C <sub>16</sub> :0	19,3	20,7	20,0	19,4
C <sub>16</sub> :1ω7	5,1	5,6	5,8	5,1
C <sub>18</sub> :0	4,8	5,5	5,7	5,3
C <sub>18</sub> :1ω9	22,1	19,9	20,5	19,9
C <sub>18</sub> :2ω6	1,8	1,7	1,5	1,6
C <sub>20</sub> :1ω9	6,3	6,2	6,3	6,1
C <sub>20</sub> :5ω3	7,2	7,7	6,0	6,6
C <sub>22</sub> :1ω9	8,1	7,6	8,8	9,2
C <sub>22</sub> :5ω6	0,5	0,7	1,5	1,5
C <sub>22</sub> :5ω3	1,2	1,1	1,9	2,1
C <sub>22</sub> :6ω3	15,3	15,3	12,1	15,3

TABLA 7.16

(Continuación)

Muestra PT<sub>3</sub>

Acido	Días de conservación			
	59	177	300	375
C <sub>14</sub> :0	6,8	4,8	5,9	6,4
C <sub>16</sub> :0	21,0	20,4	20,8	19,9
C <sub>16</sub> :1ω7	5,9	5,5	5,3	5,6
C <sub>18</sub> :0	4,4	4,9	4,5	5,2
C <sub>18</sub> :1ω9	21,3	20,5	19,4	19,6
C <sub>18</sub> :2ω6	1,1	1,2	1,2	1,3
C <sub>20</sub> :1ω9	6,6	6,4	6,7	5,6
C <sub>20</sub> :5ω3	6,5	7,0	6,5	6,7
C <sub>22</sub> :1ω9	8,3	7,8	8,0	8,0
C <sub>22</sub> :5ω6	1,1	1,4	1,5	1,3
C <sub>22</sub> :5ω3	1,4	2,1	1,7	1,9
C <sub>22</sub> :6ω3	11,3	13,7	14,3	14,2

Muestra PN<sub>2</sub>

Acido	Días de conservación			
	59	94	230	375
C <sub>14</sub> :0	6,6	6,2	5,8	6,3
C <sub>16</sub> :0	20,6	19,3	19,0	20,3
C <sub>16</sub> :1ω7	5,0	5,4	5,3	5,0
C <sub>18</sub> :0	4,5	5,2	4,8	4,9
C <sub>18</sub> :1ω9	21,1	19,2	20,1	18,8
C <sub>18</sub> :2ω6	1,4	1,6	1,3	1,6
C <sub>20</sub> :1ω9	7,0	6,2	6,2	6,4
C <sub>20</sub> :5ω3	7,0	7,3	7,0	7,0
C <sub>22</sub> :1ω9	8,4	8,9	8,9	9,2
C <sub>22</sub> :5ω6	1,2	1,2	1,2	1,6
C <sub>22</sub> :5ω3	1,5	1,5	2,0	1,8
C <sub>22</sub> :6ω3	12,1	16,1	15,9	15,0

TABLA 7.16

(Continuación)

Muestra PCO<sub>2</sub>

Acido	Días de conservación			
	59	94	230	375
C <sub>14</sub> :0	6,2	6,2	6,8	6,1
C <sub>16</sub> :0	20,2	19,7	20,2	20,5
C <sub>16</sub> :1ω7	4,9	4,9	4,3	5,5
C <sub>18</sub> :0	4,9	4,4	3,6	4,9
C <sub>18</sub> :1ω9	20,5	21,0	21,6	20,8
C <sub>18</sub> :2ω6	1,3	1,2	1,3	1,3
C <sub>20</sub> :1ω9	6,6	6,1	6,8	6,8
C <sub>20</sub> :5ω3	6,5	7,0	7,3	6,8
C <sub>22</sub> :1ω9	9,5	8,4	8,6	9,2
C <sub>22</sub> :5ω6	0,9	0,7	0,7	0,8
C <sub>22</sub> :5ω3	1,4	1,9	1,0	1,0
C <sub>22</sub> :6ω3	13,1	12,4	15,6	13,4

Muestra PA<sub>1</sub>

Acido	Días de conservación			
	59	94	300	375
C <sub>14</sub> :0	5,3	5,4	5,0	5,6
C <sub>16</sub> :0	20,2	20,0	19,7	20,0
C <sub>16</sub> :1ω7	5,9	5,5	5,0	5,6
C <sub>18</sub> :0	4,8	5,1	5,4	5,6
C <sub>18</sub> :1ω9	22,6	22,2	22,3	22,0
C <sub>18</sub> :2ω6	1,5	1,0	1,0	1,4
C <sub>20</sub> :1ω9	5,4	2,4	4,1	4,1
C <sub>20</sub> :5ω3	7,4	8,1	8,0	7,5
C <sub>22</sub> :1ω9	5,4	5,1	4,8	5,0
C <sub>22</sub> :5ω6	1,2	0,7	0,7	1,5
C <sub>22</sub> :5ω3	2,0	2,2	2,0	2,3
C <sub>22</sub> :6ω3	13,8	16,6	16,1	16,0

TABLA 7.16

(Continuación)

Muestra PA<sub>2</sub>

Acido :	Días de conservación			
	59	177	300	375
C <sub>14</sub> :0	5,8	3,6	5,8	5,6
C <sub>16</sub> :0	20,9	20,6	20,7	22,4
C <sub>16</sub> :1ω7	5,7	5,5	5,8	5,5
C <sub>18</sub> :0	21,5	5,0	5,5	5,6
C <sub>18</sub> :1ω9	1,6	22,3	21,6	20,6
C <sub>18</sub> :2ω6	5,1	1,6	1,7	1,6
C <sub>20</sub> :1ω9	7,6	5,2	5,4	5,1
C <sub>20</sub> :5ω3	6,2	7,7	7,7	7,2
C <sub>22</sub> :1ω9	0,8	6,5	6,1	6,1
C <sub>22</sub> :5ω6	1,7	1,1	0,5	0,9
C <sub>22</sub> :5ω3	15,1	1,9	1,5	1,7
C <sub>22</sub> :6ω3	~	16,0	14,7	14,6

gran número de factores relacionados con las condiciones de conservación y las especies estudiadas. En el presente trabajo, la variación prácticamente nula en la proporción de tales ácidos después de doce meses de conservación a  $-20^{\circ}\text{C}$ , está de acuerdo con lo observado por Ross (13), que ha estudiado la evolución de los ácidos grasos del músculo de bacalao conservado a  $-30^{\circ}\text{C}$  durante dieciocho años. Aunque dicho autor encuentra diferencias entre el pescado fresco y el conservado durante dieciocho años, estas no son demasiado acusadas (sólo el 10% de los ácidos poliinsaturados han sido oxidados) y casi nulas entre el pescado fresco y el mantenido a  $-30^{\circ}\text{C}$  durante tres años.

Ross (13), sugiere que como medida de la rancidez oxidativa se puede emplear la suma de los ácidos  $\text{C}_{20}:5$  y  $\text{C}_{22}:6$ , que además de existir en concentraciones altas son los más susceptibles a la oxidación. Dicho índice no es aplicable en este caso dadas las escasas variaciones que experimentan.

Nuestros datos difieren de los de los autores que indican que los ácidos altamente insaturados se incrementan con el tiempo de conservación y los saturados disminuyen. Bastavizi y Smirnova (211) observan que después de tres meses de conservación a  $-15^{\circ}\text{C}$ , los lípidos de carpa experimentan un incremento en la proporción de ácidos insaturados, que pasan de un 69 a un 74% y una disminución de los saturados del 30 al 25%.

El aumento de la concentración, que según diversos autores, sufren ciertos ácidos grasos se puede justificar en base a la mayor capacidad

de los disolventes para extraerlos, dado el debilitamiento que padecen. las interacciones proteínas-lípidos, así como otros puntos de unión, a lo largo de la conservación (217).

Por otra parte, también se ha observado que existen pérdidas de los ácidos grasos poliénoicos (213). En hipogloso y bacalao conservados a  $-20^{\circ}\text{C}$  se ha puesto de manifiesto este fenómeno, produciéndose por el contrario, un ligero incremento en la concentración de monoinsaturados (214). Cabe esperar que los ácidos que experimentan una mayor disminución sean los altamente insaturados, cuya velocidad de oxidación va casi en progresión aritmética respecto al número de dobles enlaces (72). En este sentido, diferentes autores han puesto de manifiesto la disminución del  $\text{C}_{22}:6$  (13)(215).

Con objeto de hacer evidentes las diferencias reales que se puedan producir, y que no son apreciables viendo la composición porcentual de los lípidos en ácidos grasos, se han propuesto gran número de índices basados en la proporción relativa de un ácido o grupo de ácidos respecto a uno u otro grupo. Shono y Toyomizu (215), observaron grandes variaciones en la relación  $\text{C}_{22}:6/\text{C}_{16}:0$ , en pescado mantenido de 3 a 5 días a  $5^{\circ}\text{C}$  y sugirieron que la disminución de dicha relación en tanto por ciento, podría utilizarse como medida de la autooxidación. Gibson y Worthington (220) relacionan el deterioro oxidativo de los lípidos de barbo, con la variación que experimenta la razón entre ácidos grasos insaturados y saturados, y Shono y Toyomizu (216) refieren sus estudios al cociente entre las proporciones de cada ácido y grupo de ácidos grasos con el  $\text{C}_{16}:0$ .

En el presente estudio, se han ensayado los siguientes índices:  $C_x/C_{18:0}$ ,  $C_x/C_{16}$ ,  $C_x/C_{14}$ ; siendo  $C_x$ , ácidos individuales o agrupados (saturados, monoinsaturados e insaturados), así como las razones, saturados/monoinsaturados, insaturados/saturados, poliinsaturados/saturados y poliinsaturados/monoinsaturados. En ningún caso se han encontrado variaciones que puedan considerarse significativas.

La escasa modificación en las proporciones de monoinsaturados y saturados, encontrada en este trabajo, se corresponde con los resultados obtenidos por Shono y Toyomizu (215) en lípidos de *Trachurus japonicus*, si bien, estos autores conservan al estado refrigerado (5°C).

Los resultados obtenidos en la determinación de la composición de los lípidos de pastas de jurel a lo largo de su período de conservación, indican, que la proporción de ácidos autooxidados durante los 375 días estudiados no es lo suficientemente marcada como para que se plasme en un descenso de la concentración de tales ácidos (fundamentalmente poliinsaturados), observable cromatográficamente. A conclusiones análogas llega Reinacher (241) respecto a la ausencia de una relación directa entre los cambios en el contenido de ácidos grasos y la calidad de pescados tales como arenque, caballa y trucha, conservados al estado refrigerado.

Si se tiene en cuenta que la porción de lípidos capaces de sufrir autooxidación, en ningún momento supera el 10% de las moléculas insaturadas (134), y que el tiempo necesario para alcanzar en lípidos de bacalao dicha proporción ha sido de dieciocho años de conservación a -30°C,

(13), puede concluirse que durante el período de conservación estudiado no ha habido tiempo material para que se llegue a un grado de autooxidación e hidrólisis de los ácidos grasos que se refleje en los índices probados. Por otra parte, cabe la posibilidad de que al haberse debilitado con el tiempo la interacción proteínas-lípidos, permita la mayor extracción de los ácidos que sufren autooxidación y compense su disminución.

No se han encontrado en la bibliografía datos referentes a la variación en la composición de ácidos grasos de lípidos de las pastas de pescado.

La comparación de ciertas características de los ácidos grasos de los lípidos de jurel en función del tratamiento a que han sido sometidos se indica en la Tabla 7.17. Se observa que existen ciertas diferencias en la proporción de ácidos saturados e insaturados, si bien no son significativas. En general, las escasas variaciones que se presentan en función del tratamiento, no parecen responder a los distintos niveles de autooxidación de las muestras, y por tanto, a su calidad.



TABLA 7.17

Comparación entre la composición de los ácidos grasos de las pastas de jurel en función del tratamiento seguido

% Saturados

Muestras	Días de conservación					
	59	94	177	230	300	375
PT <sub>1</sub>	33,8	34,5	32,1	--	--	31,2
PT <sub>2</sub>	31,5	33,3	--	33,2	--	31,5
PT <sub>3</sub>	32,8	30,6	31,6	--	32,7	32,8
PN <sub>2</sub>	32,9	31,4	--	30,3	31,4	32,4
PCO <sub>2</sub>	32,2	33,0	--	31,1	31,7	32,2
PA <sub>1</sub>	31,6	32,3	--	--	31,6	31,8
PA <sub>2</sub>	32,4	--	29,9	--	32,8	34,5

% Insaturados

Muestras	Días de conservación					
	59	94	177	230	300	375
PT <sub>1</sub>	66,2	65,5	67,9	--	--	68,8
PT <sub>2</sub>	68,5	66,7	--	66,8	--	68,5
PT <sub>3</sub>	66,2	69,4	68,4	--	67,3	67,2
PN <sub>2</sub>	67,1	68,6	--	69,7	68,6	67,6
PCO <sub>2</sub>	67,8	67,0	--	68,9	68,3	67,8
PA <sub>1</sub>	68,4	67,7	--	--	68,4	68,2
PA <sub>2</sub>	67,6	--	70,1	--	67,2	65,5

TABLA 7.17

(Continuación)

% Monoinsaturados

Muestra	Días de conservación					
	59	94	177	230	300	375
PT <sub>1</sub>	38,8	37,8	38,3	--	--	36,2
PT <sub>2</sub>	42,1	39,6	--	42,1	--	40,5
PT <sub>3</sub>	42,4	39,9	40,7	--	39,9	39,2
PN <sub>2</sub>	41,8	40,0	--	40,8	40,9	39,6
PCO <sub>2</sub>	40,9	41,8	--	41,5	41,3	42,7
PA <sub>1</sub>	40,1	35,5	--	--	36,5	36,8
PA <sub>2</sub>	38,8	--	39,7	--	39,1	37,6

% Poliinsaturados

Muestra	Días de conservación					
	59	94	177	230	300	375
PT <sub>1</sub>	27,4	27,7	29,5	--	--	32,7
PT <sub>2</sub>	26,4	27,1	--	24,6	--	28,0
PT <sub>3</sub>	23,7	29,4	27,6	--	27,3	28,0
PN <sub>2</sub>	25,2	28,5	--	28,9	27,6	28,0
PCO <sub>2</sub>	26,8	25,2	--	27,3	26,9	25,1
PA <sub>1</sub>	28,2	32,1	--	--	31,9	31,3
PA <sub>2</sub>	28,8	--	30,4	--	28,1	27,9

TABLA 7.17

(Continuación)

% Penta + Hexainsaturado

Muestra	Días de conservación					
	59	94	177	230	300	375
PT <sub>1</sub>	23,7	23,7	25,5	--	--	28,7
PT <sub>2</sub>	24,4	24,9	--	22,0	--	25,5
PT <sub>3</sub>	20,4	25,4	24,4	--	24,2	24,2
PN <sub>2</sub>	21,9	26,1	--	26,3	25,3	25,5
PCO <sub>2</sub>	21,5	22,1	--	24,7	23,4	22,1
PA <sub>1</sub>	24,4	27,9	--	--	26,9	27,3
PA <sub>2</sub>	25,5	--	26,8	--	24,6	24,4

Fosfolípidos. En el estudio cromatográfico de los ácidos grasos de los fosfolípidos -Tabla 7.18- se observa que los ácidos saturados, aunque exhiben cierta irregularidad, presentan un máximo durante la conservación, cuya aparición varía con el tiempo.

Por otra parte, la concentración de los ácidos altamente insaturados, fundamentalmente el C<sub>22</sub>:6, evoluciona de una manera especial, (excepto en el caso de las muestras PN<sub>2</sub> y PA<sub>1</sub>) ya que, aunque existen inicialmente en proporciones importantes, a medida que avanza la conservación de desaparece o disminuye mucho su concentración, aumentando bruscamente en los últimos controles en los que llega a alcanzar valores porcentuales

de alrededor del 40%. En las muestras  $PN_2$  y  $PA_1$ , el  $C_{22}:6$  no aparece hasta casi el final de la conservación y lo hacen en las mismas proporciones que en el resto de las muestras.

Respecto a los ácidos, considerados en grupos, parece que existe una disminución evidente de los ácidos grasos saturados a lo largo de la conservación en la misma proporción en que se incrementan los insaturados, presentando un máximo los saturados cuando los insaturados exhiben un mínimo. Así pues, la concentración de los ácidos monoénicos disminuye mientras que la de los poliénoicos aumenta gracias al incremento que experimentan hacia el final de la conservación los ácidos  $C_{20}:5$ , y sobre todo el  $C_{22}:6$ .

Durante la conservación de pescado mediante frío, los fosfolípidos presentan dos tipos de alteraciones, hidrolítica y oxidativa (101)(216)(217)(218).

Olley y col. (75) encuentran, después de conservar a  $-14^{\circ}C$  durante 16 semanas, que entre el 30 y el 60% de los fosfolípidos de músculos de bacalao, habían sido hidrolizados. Otros autores observan fenómenos similares en distintas especies de pescados (101)(208)(216)(220).

Wood y col. (217) describen que, tras seis días de conservación a  $0^{\circ}C$ , los fosfolípidos de una especie semejante al mero, perdían el 40% de los ácidos altamente insaturados, de los que sólo una pequeña proporción era medida como FFA, lo que indica la presencia de procesos oxidativos. Fenómenos similares se presentan en fosfolípidos de varias especies de pescado (101)(208)(216)(215).

TABLA 7.18

Composición en ácidos grasos de los fosfolípidos de lípidos de jurel a lo largo del  
período de conservación

Muestra PT<sub>1</sub>

Acidos	Días de conservación			
	59	94	177	375
C <sub>14</sub> :0	1,4	2,1	2,1	0,8
C <sub>16</sub> :0	30,9	42,7	43,1	17,5
C <sub>16</sub> :1ω7	1,0	1,9	2,2	1,1
C <sub>18</sub> :0	16,4	22,2	19,2	8,9
C <sub>18</sub> :1ω9	18,4	23,1	21,6	11,4
C <sub>18</sub> :2ω6	0,9	0,3	0,7	1,2
C <sub>20</sub> :1ω9	2,6	1,9	2,9	1,3
C <sub>20</sub> :5ω3	4,0	--	--	7,0
C <sub>22</sub> :1ω9	1,9	0,6	0,8	2,1
C <sub>22</sub> :5ω6	--	--	--	1,0
C <sub>22</sub> :5ω3	2,2	2,3	3,6	2,5
C <sub>22</sub> :6ω3	15,0	--	--	43,8
Saturados	50,3	67,9	65,1	27,5
Insaturados	49,7	32,1	34,9	72,5

Muestra PT<sub>2</sub>

Acidos	Días de conservación			
	59	94	177	375
C <sub>14</sub> :0	1,2	2,1	1,7	1,6
C <sub>16</sub> :0	40,0	43,6	19,0	19,6
C <sub>16</sub> :1ω7	2,1	2,1	1,5	1,6
C <sub>18</sub> :0	17,8	20,2	10,6	8,2
C <sub>18</sub> :1ω9	18,6	20,4	10,8	11,1
C <sub>18</sub> :2ω6	1,4	0,4	1,3	1,2
C <sub>20</sub> :1ω9	2,9	2,3	2,0	2,0
C <sub>20</sub> :5ω3	2,8	0,3	6,4	6,7
C <sub>22</sub> :1ω9	0,9	2,6	2,1	2,1
C <sub>22</sub> :5ω6	3,0	3,7	1,8	0,9
C <sub>22</sub> :5ω3	--	--	2,7	1,9
C <sub>22</sub> :6ω3	6,4	--	38,8	41,7
Saturados	60,7	66,5	31,8	30,3
Insaturados	39,3	33,5	68,2	69,7

TABLA 7.18

(Continuación)

Muestra PT<sub>3</sub>

Acidos	Días de conservación			
	59	177	300	375
C <sub>14</sub> :0	1,0	2,1	0,9	1,1
C <sub>16</sub> :0	31,1	45,5	16,6	19,7
C <sub>16</sub> :1ω7	2,0	1,0	1,5	1,4
C <sub>18</sub> :0	13,7	19,3	9,2	8,6
C <sub>18</sub> :1ω9	18,6	20,6	12,5	11,9
C <sub>18</sub> :2ω6	1,3	1,2	1,3	0,9
C <sub>20</sub> :1ω9	1,7	2,4	1,6	1,3
C <sub>20</sub> :5ω3	3,6	--	6,2	6,0
C <sub>22</sub> :1ω9	0,9	0,9	0,6	0,5
C <sub>22</sub> :5ω6	3,6	2,9	1,7	1,4
C <sub>22</sub> :5ω3	1,0	--	2,2	2,5
C <sub>22</sub> :6ω3	17,6	0,1	39,3	40,8
Saturados	47,4	69,2	30,6	30,6
Insaturados	52,6	30,8	69,4	69,4

Muestra PN<sub>2</sub>

Acidos	Días de conservación			
	59	127	230	375
C <sub>14</sub> :0	1,2	1,0	1,0	0,8
C <sub>16</sub> :0 ;	44,8	46,3	34,9	24,2
C <sub>16</sub> :1ω7	2,5	1,8	1,3	1,2
C <sub>18</sub> :0	16,8	20,1	15,7	10,0
C <sub>18</sub> :1ω9	21,4	20,9	16,7	12,4
C <sub>18</sub> :2ω6	0,6	1,0	1,5	1,5
C <sub>20</sub> :1ω9	3,0	3,1	2,7	2,0
C <sub>20</sub> :5ω3	0,8	0,3	2,7	5,3
C <sub>22</sub> :1ω9	1,4	1,0	1,9	2,2
C <sub>22</sub> :5ω6	4,9	2,4	2,6	1,5
C <sub>22</sub> :5ω3	--	--	0,5	1,7
C <sub>22</sub> :6ω3	--	--	16,9	35,4
Saturados	63,7	68,5	52,5	35,8
Insaturados	36,3	31,5	47,5	64,2

TABLA 7.18  
(Continuación)

Muestra PCO<sub>2</sub>

Acidos	Días de conservación			
	59	127	177	375
C <sub>14</sub> :0	0,8	1,2	1,4	0,8
C <sub>16</sub> :0	22,7	45,1	45,7	21,1
C <sub>16</sub> :1w7	1,4	2,0	1,6	1,0
C <sub>18</sub> :0	10,3	20,1	20,4	8,9
C <sub>18</sub> :1w9	12,9	21,9	21,7	11,4
C <sub>18</sub> :2w6	0,7	0,6	0,8	0,9
C <sub>20</sub> :1w9	1,7	2,6	2,7	1,7
C <sub>20</sub> :5w3	6,6	0,4	0,3	6,3
C <sub>22</sub> :1w9	1,7	1,1	0,9	2,4
C <sub>22</sub> :5w6	--	2,7	2,7	1,0
C <sub>22</sub> :5w3	2,8	--	--	2,1
C <sub>22</sub> :6w3	36,8	--	--	40,7
Saturados	34,0	67,6	68,6	31,3
Insaturados	66,0	32,4	31,4	68,7

Muestra PA<sub>1</sub>

Acidos	Días de conservación			
	94	177	300	375
C <sub>14</sub> :0	1,0	1,3	1,0	0,8
C <sub>16</sub> :0	43,6	47,0	22,7	18,3
C <sub>16</sub> :1w7	1,8	2,0	1,0	1,0
C <sub>18</sub> :0	21,1	18,1	9,2	8,7
C <sub>18</sub> :1w9	22,9	21,1	2,7	10,8
C <sub>18</sub> :2w6	0,5	--	0,9	0,8
C <sub>20</sub> :1w9	2,1	1,5	1,0	1,0
C <sub>20</sub> :5w3	--	--	7,1	7,0
C <sub>22</sub> :1w9	--	--	1,3	2,4
C <sub>22</sub> :5w6	3,1	2,0	1,3	2,2
C <sub>22</sub> :5w3	--	--	1,2	2,5
C <sub>22</sub> :6w3	--	--	38,5	41,5
Saturados	67,4	69,6	33,8	28,8
Insaturados	32,6	30,4	66,2	71,2

TABLA 7.18  
(Continuación)

Muestra PA<sub>2</sub>

Acidos	Días de conservación			
	59	94	177	375
C <sub>14</sub> :0	1,3	1,2	1,4	0,6
C <sub>16</sub> :0	35,8	48,2	47,2	18,1
C <sub>16</sub> :1 $\omega$ 7	2,1	2,1	2,3	1,1
C <sub>18</sub> :0	14,2	19,2	19,1	7,4
C <sub>18</sub> :1 $\omega$ 9	20,4	20,7	20,4	9,9
C <sub>18</sub> :2 $\omega$ 6	0,8	--	0,6	0,9
C <sub>20</sub> :1 $\omega$ 9	2,3	2,4	2,0	1,2
C <sub>20</sub> :5 $\omega$ 3	3,1	0,7	0,4	7,7
C <sub>22</sub> :1 $\omega$ 9	--	--	--	--
C <sub>22</sub> :5 $\omega$ 6	2,1	3,0	3,9	1,3
C <sub>22</sub> :5 $\omega$ 3	1,0	--	--	2,6
C <sub>22</sub> :6 $\omega$ 3	13,9	--	--	44,8
Saturados	51,9	69,4	69,0	26,6
Insaturados	48,1	30,6	31,0	73,4



Por tanto, de la presencia de ambos tipos de deterioros se deduce, que a lo largo de la conservación debería ir disminuyendo la concentración de ácidos, principalmente los poliinsaturados, de los fosfolípidos. Sin embargo, este hecho no ocurre y por el contrario, la concentración de los ácidos penta y hexainsaturados alcanzan los valores máximos al final del almacenamiento, tras períodos en que tales ácidos no se detectaban. Estos comportamientos, anómalos a primera vista, han sido descritos en la bibliografía por diversos autores. En el estudio de la composición en ácidos grasos de los fosfolípidos de varias especies de pescados conservados a  $-20^{\circ}\text{C}$ , Takama y col. (218) observaron que el ácido  $\text{C}_{22}:6$  no aparecía en los primeros análisis, y sí de una forma muy significativa después de 40 días de conservación. Asimismo, en la Serviola (*Serviola quinqueradiata* T. et S.) observaron que la concentración del ácido  $\text{C}_{22}:6$  al comienzo del almacenamiento era de alrededor del 1%, transcurrido algún tiempo descendía a niveles inapreciables, para alcanzar al final de la conservación concentraciones de 8 a 9 veces superiores a las iniciales.

Igualmente Braddock y Dugan (208), detectan aumento en la concentración de poliinsaturados y de  $\text{C}_{22}:6$ , y disminución en los ácidos grasos saturados de los fosfolípidos de salmón al cabo de 1 año de conservación a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Para encontrar una explicación general de estos hechos, se ha de considerar que la interacción proteína-lípidos condiciona la extractibilidad de los fosfolípidos, en función del tiempo y de la temperatura de la conservación (22), del sistema de congelación, de la especie de que

se trate, del estado físico del producto que se estudia, (242), etc. .

La evolución en la composición de ácidos grasos de los fosfolípidos resulta, por tanto, función de tres factores fundamentales: de la extrac-  
tibilidad, de la autooxidación y de la hidrólisis, que a su vez dependen de gran número de variables. La complejidad del sistema y de los fenómenos que en él se desarrollan no hace posible observar una relación evidente en la evolución de la composición de ácidos de esta fracción lipídica, ni en virtud del tratamiento a que se han sometido a las pastas, ni del tiempo de conservación de las mismas.

Triglicéridos. La composición en ácidos grasos de los triglicéridos de jurel, a lo largo de la conservación para las distintas muestras, están expresados en la Tabla 7.19.

Las concentraciones de los ácidos, considerados tanto individualmente, como en conjunto, manifiestan una evolución irregular con el tiempo que se acentúa en las muestras  $PT_1$ ,  $PT_2$  y  $PN_2$ .

De forma general, se puede indicar que al final del período de conservación, se producen las mayores proporciones de ácidos poliinsaturados. Al igual que ocurría con los fosfolípidos, el ácido  $C_{22}:6$  a veces no se hace evidente o lo hace en cantidades muy pequeñas, alcanzando no obstante, al final de la conservación, las concentraciones máximas.

Así pues, se destacan varios hechos: la irregularidad frente al tiempo de la concentración individual de cada ácido, el aumento de la concentración de poliinsaturados y el comportamiento del  $C_{22}:6$ .

TABLA 7.19

Composición en ácidos grasos de los triglicéridos de lípidos de jurel a lo largo del  
período de conservación

Muestra PT<sub>1</sub>

Acidos	Días de conservación			
	59	94	177	375
C <sub>14</sub> :0	2,0	3,0	3,6	2,0
C <sub>16</sub> :0	21,0	23,1	32,8	19,5
C <sub>16</sub> :1ω7	5,5	4,8	7,4	4,8
C <sub>18</sub> :0	7,0	5,3	10,3	5,9
C <sub>18</sub> :1ω9	23,0	22,1	29,9	20,3
C <sub>18</sub> :2ω6	1,8	1,8	2,6	2,1
C <sub>20</sub> :1ω9	3,6	3,7	5,1	3,5
C <sub>20</sub> :5ω3	10,4	11,6	2,2	13,5
C <sub>22</sub> :1ω9	2,5	2,4	2,2	1,9
C <sub>22</sub> :5ω3	1,6	1,5	--	2,6
C <sub>22</sub> :6ω3	17,5	16,8	2,8	22,9
Saturados	31,4	33,0	47,5	28,0
Insaturados	68,6	67,0	52,5	72,0

Muestra PT<sub>2</sub>

Acidos	Días de conservación			
	59	94	230	375
C <sub>14</sub> :0	2,0	3,1	2,0	2,4
C <sub>16</sub> :0	23,3	33,8	21,9	18,4
C <sub>16</sub> :1ω7	4,0	6,1	4,7	4,9
C <sub>18</sub> :0	6,9	8,5	5,4	5,3
C <sub>18</sub> :1ω9	19,8	25,7	18,6	17,2
C <sub>18</sub> :2ω6	1,7	1,4	2,1	2,2
C <sub>20</sub> :1ω9	3,5	5,3	4,1	4,3
C <sub>20</sub> :5ω3	11,7	4,5	13,8	14,2
C <sub>22</sub> :1ω9	3,8	3,6	2,3	3,7
C <sub>22</sub> :5ω3	0,8	--	2,1	2,3
C <sub>22</sub> :6ω3	21,7	5,7	21,5	23,1
Saturados	32,7	46,4	30,1	26,5
Insaturados	67,3	53,6	69,9	73,5

**TABLA 7.19**  
(Continuación)

Muestra PT<sub>3</sub>

Acidos	Días de conservación			
	59	94	230	375
C <sub>14</sub> :0	1,8	2,2	2,2	2,4
C <sub>16</sub> :0	20,8	22,3	21,0	18,8
C <sub>16</sub> :1ω7	5,2	5,1	5,3	5,2
C <sub>18</sub> :0	5,2	5,9	6,3	5,8
C <sub>18</sub> :1ω9	18,8	19,5	19,2	18,6
C <sub>18</sub> :2ω6	1,5	1,7	1,4	1,7
C <sub>20</sub> :1ω9	3,7	3,8	3,4	2,9
C <sub>20</sub> :5ω3	12,9	10,6	11,1	12,0
C <sub>22</sub> :1ω9	3,6	3,5	2,9	2,2
C <sub>22</sub> :5ω3	1,6	2,6	1,8	1,6
C <sub>22</sub> :6ω3	19,4	18,2	20,0	23,0
Saturados	28,9	31,6	31,3	28,7
Insaturados	71,1	68,4	68,7	71,3

Muestra PN<sub>2</sub>

Acidos	Días de conservación			
	59	127	230	375
C <sub>14</sub> :0	3,0	3,3	2,9	2,1
C <sub>16</sub> :0	33,1	35,6	24,9	20,3
C <sub>16</sub> :1ω7	5,5	4,9	3,4	3,8
C <sub>18</sub> :0	10,4	13,5	9,0	6,8
C <sub>18</sub> :1ω9	25,3	28,0	21,3	15,0
C <sub>18</sub> :2ω6	2,3	1,5	2,4	2,5
C <sub>20</sub> :1ω9	4,9	5,3	5,0	3,6
C <sub>20</sub> :5ω3	4,1	0,4	9,7	11,9
C <sub>22</sub> :1ω9	4,0	4,2	6,0	3,6
C <sub>22</sub> :5ω3	--	--	2,2	1,9
C <sub>22</sub> :6ω3	5,2	--	10,9	26,9
Saturados	47,6	53,7	37,6	30,0
Insaturados	52,4	46,3	62,4	70,0

TABLA 7.19  
(Continuación)

Muestra PCO<sub>2</sub>

Acidos	Días de conservación			
	59	177	300	375
C <sub>14</sub> :0	3,7	2,5	2,6	2,0
C <sub>16</sub> :0	20,9	25,6	24,0	18,6
C <sub>16</sub> :1ω7	5,1	4,9	4,6	4,2
C <sub>18</sub> :0	6,6	8,7	7,2	6,7
C <sub>18</sub> :1ω9	19,5	19,3	19,3	16,2
C <sub>18</sub> :2ω6	1,5	2,3	1,9	1,7
C <sub>20</sub> :1ω9	5,5	4,4	5,1	3,9
C <sub>20</sub> :5ω3	8,9	8,3	9,6	11,2
C <sub>22</sub> :1ω9	4,8	4,3	4,5	3,9
C <sub>22</sub> :5ω3	2,5	1,1	0,9	2,4
C <sub>22</sub> :6ω3	15,8	16,3	17,2	25,2
Saturados	32,6	37,6	34,7	28,0
Insaturados	67,4	62,4	65,3	72,0

Muestra PA<sub>1</sub>

Acidos	Días de conservación			
	59	177	300	375
C <sub>14</sub> :0	3,1	2,1	2,1	1,7
C <sub>16</sub> :0	26,5	26,3	21,0	23,6
C <sub>16</sub> :1ω7	4,6	4,3	4,6	4,8
C <sub>18</sub> :0	6,6	9,0	9,0	9,6
C <sub>18</sub> :1ω9	23,5	22,3	20,1	21,5
C <sub>18</sub> :2ω6	1,8	1,6	1,8	2,2
C <sub>20</sub> :1ω9	4,6	2,7	2,5	2,5
C <sub>20</sub> :5ω3	7,9	9,0	10,1	8,8
C <sub>22</sub> :1ω9	3,7	0,9	1,7	2,2
C <sub>22</sub> :5ω3	1,2	1,1	2,0	1,5
C <sub>22</sub> :6ω3	11,4	15,0	19,4	15,7
Saturados	37,7	38,3	33,3	36,5
Insaturados	62,3	61,7	66,7	63,5

TABLA 7.19

(Continuación)

Muestra PA<sub>2</sub>

Acidos	Días de conservación			
	59	177	300	375
C <sub>14</sub> :0	1,6	2,1	2,1	2,0
C <sub>16</sub> :0	23,8	25,4	21,9	22,7
C <sub>16</sub> :1ω7	3,5	4,0	4,1	4,1
C <sub>18</sub> :0	9,3	9,2	8,1	8,8
C <sub>18</sub> :1ω9	19,1	20,4	18,8	17,6
C <sub>18</sub> :2ω6	2,0	2,2	2,0	2,4
C <sub>20</sub> :1ω9	3,8	3,5	3,5	3,4
C <sub>20</sub> :5ω3	9,8	10,2	11,4	11,2
C <sub>22</sub> :1ω9	3,3	2,5	3,0	2,0
C <sub>22</sub> :5ω3	1,2	1,5	1,8	1,4
C <sub>22</sub> :6ω3	19,3	16,6	20,3	21,1
Saturados	35,4	37,1	32,7	34,3
Insaturados	64,6	62,9	67,3	65,7

Durante la conservación por el frío, han sido detectadas en estos lípi-  
dos, degradaciones tanto oxidativas como hidrolíticas (208) a las que  
se atribuyen las variaciones producidas en la concentración de ácidos  
grasos indicadas por Shono y Toyomizu (101)(215)(216); Takama y col.  
(218), etc. No obstante, otros autores (220) no encuentran cambios sig-  
nificativos en los triglicéridos durante la conservación de pescado al  
estado congelado.

Olley y Duncan (73) observaron que la composición de los ácidos grasos  
formados en la hidrólisis de lípidos no se correspondía con la proce-  
dente de los fosfolípidos. Así pues, dependiendo de las especies y del  
tratamiento, la formación de FFA durante la conservación de pescado al  
estado congelado puede transcurrir por hidrólisis de triglicéridos  
(208)(209).

La incidencia de ambos fenómenos degradativos en los triglicéridos de  
lípidos de jurel, debería provocar la disminución de la concentración  
de ácidos poliinsaturados. En consecuencia, la concentración final de  
tales ácidos no sería nunca superior a la inicial y la variación por-  
centual del  $C_{22}:6$  no seguiría las pautas descritas.

Al igual que en fosfolípidos, estos comportamientos anómalos han sido  
observados por distintos autores en otras especies de pescado (217)  
(218).

De nuevo, la explicación que se propone se basa en la interacción pro-  
teína-lípidos (217) que condiciona su capacidad de ser extraído, la  
cual no varía linealmente a lo largo del tiempo de conservación y de-  
pende de numerosos factores (242).

Por tanto, el desarrollo simultáneo de los tres tipos de reacciones que se producen, hacen que las diferencias observadas en la composición de triglicéridos no presenten una dependencia individual, ni con el tiempo de conservación, ni con el tratamiento a que se han sometido las pastas.

Esteres del colesterol. Los ácidos grasos de ésteres de colesterol de lípidos de jurel (Tabla 7.20) presentan a lo largo del período de conservación, mayores proporciones que los triglicéridos y los fosfolípidos en los siguientes ácidos:  $C_{14}:0$ ,  $C_{16}:1\omega7$ ,  $C_{20}:1\omega9$ ,  $C_{22}:1\omega9$  y en los monoinsaturados. Los niveles inferiores de poliinsaturados son debidos fundamentalmente a la menor concentración del ácido  $C_{22}:6$ .

En cuanto a la evolución de los ácidos grasos de esta fracción, aunque se aprecian variaciones irregulares de la concentración, cabe destacar que las proporciones de saturados y monoinsaturados disminuyen con el tiempo y consecuentemente aumentan los poliinsaturados, en particular los penta y hexainsaturados. Los ácidos  $C_{22}:5\omega3$ ,  $C_{20}:5\omega3$  y sobre todo el  $C_{22}:6\omega3$ , presentan fenómenos similares a los descritos en fosfolípidos y triglicéridos.

No se han encontrado en la bibliografía consultada, datos referentes al estudio de la evolución de los ácidos grasos de estos lípidos, ni de los fenómenos degradativos que puedan experimentar. No obstante, en base al comportamiento semejante que exhibe esta fracción lipídica con respecto a las dos estudiadas, su degradación transcurriría por hidrólisis y autooxidación. Las variaciones irregulares de la concentración



TABLA 7.20

Composición en ácidos grasos de los ésteres del colesterol de lípidos de jurel a lo  
largo del período de conservación

Muestra PT<sub>1</sub>

Acidos	Días de conservación			
	59	94	177	375
C <sub>14</sub> :0	7,4	7,3	8,7	6,1
C <sub>16</sub> :0	24,2	28,1	25,0	22,1
C <sub>16</sub> :1w7	6,9	6,1	6,4	5,3
C <sub>18</sub> :0	5,2	7,1	5,7	5,1
C <sub>18</sub> :1w9	25,7	31,7	25,7	24,4
C <sub>18</sub> :2w6	1,2	1,3	1,4	1,8
C <sub>20</sub> :1w9	5,6	5,5	7,0	4,8
C <sub>20</sub> :5w3	5,0	--	2,2	7,0
C <sub>22</sub> :1w9	5,6	5,7	8,9	4,3
C <sub>22</sub> :5w6	0,9	3,1	1,2	1,0
C <sub>22</sub> :5w3	1,0	--	0,8	2,5
C <sub>22</sub> :6w3	7,0	--	2,8	11,3
Saturados	39,0	44,3	40,8	34,4
Insaturados	61,0	55,7	59,2	65,6

Muestra PT<sub>2</sub>

Acidos	Días de conservación			
	94	177	230	375
C <sub>14</sub> :0	10,3	10,3	8,4	8,5
C <sub>16</sub> :0	26,8	27,7	33,1	21,6
C <sub>16</sub> :1w7	7,4	7,4	6,5	6,2
C <sub>18</sub> :0	5,1	6,3	5,5	4,8
C <sub>18</sub> :1w9	24,7	24,9	22,9	21,2
C <sub>18</sub> :2w6	0,2	0,6	1,4	1,6
C <sub>20</sub> :1w9	8,0	6,6	7,5	7,4
C <sub>20</sub> :5w3	--	--	3,7	5,7
C <sub>22</sub> :1w9	11,0	11,2	11,3	10,3
C <sub>22</sub> :5w6	1,8	1,4	1,5	1,0
C <sub>22</sub> :5w3	--	--	1,1	1,3
C <sub>22</sub> :6w3	--	--	4,1	7,7
Saturados	44,8	45,5	38,1	35,8
Insaturados	55,2	54,5	61,9	64,2

TABLA 7.20  
(Continuación)

Muestra PT<sub>3</sub>

Acidos	Días de conservación			
	59	94	230	375
C <sub>14</sub> :0	9,0	7,5	7,6	8,3
C <sub>16</sub> :0	21,5	20,8	19,6	20,4
C <sub>16</sub> :1w7	7,8	8,0	6,4	5,6
C <sub>18</sub> :0	4,9	4,1	4,7	4,7
C <sub>18</sub> :1w9	23,5	22,1	22,4	20,4
C <sub>18</sub> :2w6	1,1	1,2	1,0	1,2
C <sub>20</sub> :1w9	7,0	7,0	6,0	6,4
C <sub>20</sub> :5w3	5,8	5,7	6,0	6,4
C <sub>22</sub> :1w9	8,2	9,3	10,0	10,1
C <sub>22</sub> :5w6	0,5	1,3	1,1	1,4
C <sub>22</sub> :5w3	0,7	1,4	1,7	1,8
C <sub>22</sub> :6w3	0,3	7,8	8,2	8,8
Saturados	36,9	34,0	33,7	35,0
Insaturados	63,1	66,0	66,3	65,0

Muestra PN<sub>2</sub>

Acidos	Días de conservación			
	59	127	230	375
C <sub>14</sub> :0 ;	9,3	9,1	9,0	7,7
C <sub>16</sub> :0	23,1	27,9	22,2	19,2
C <sub>16</sub> :1w7	7,4	6,8	6,5	5,8
C <sub>18</sub> :0	4,9	6,4	4,1	4,0
C <sub>18</sub> :1w9	24,3	25,1	23,0	22,0
C <sub>18</sub> :2w6	1,4	0,5	1,3	1,7
C <sub>20</sub> :1w9	7,7	7,7	7,4	7,1
C <sub>20</sub> :5w3	2,7	--	5,4	7,3
C <sub>22</sub> :1w9	11,4	12,1	9,4	10,2
C <sub>22</sub> :5w6	1,6	1,3	1,2	1,2
C <sub>22</sub> :5w3	0,5	--	0,8	1,4
C <sub>22</sub> :6w3	3,3	--	7,1	9,5
Saturados	38,2	45,3	36,1	31,8
Insaturados	61,7	54,7	63,9	68,2

TABLA 7.20  
(Continuación)

Muestra PCO<sub>2</sub>

Acidos	Días de conservación			
	59	177	300	375
C <sub>14</sub> :0	7,2	9,7	7,7	7,7
C <sub>16</sub> :0	18,7	25,1	23,2	19,8
C <sub>16</sub> :1w7	6,6	7,4	5,8	5,2
C <sub>18</sub> :0	4,4	5,8	4,8	4,0
C <sub>18</sub> :1w9	23,1	24,1	22,2	23,1
C <sub>18</sub> :2w6	2,0	1,3	1,2	1,5
C <sub>20</sub> :1w9	7,0	9,1	7,2	7,2
C <sub>20</sub> :5w3	6,9	1,9	4,9	7,0
C <sub>22</sub> :1w9	9,0	9,3	10,1	10,2
C <sub>22</sub> :5w6	1,0	1,2	1,0	0,8
C <sub>22</sub> :5w3	1,6	--	1,3	1,1
C <sub>22</sub> :6w3	9,1	1,7	7,2	9,7
Saturados	31,2	41,4	36,4	32,2
Insaturados	68,8	58,6	63,6	67,8

Muestra PA<sub>1</sub>

Acidos	Días de conservación			
	59	127	300	375
C <sub>14</sub> :0 ;	7,3	5,7	6,5	6,6
C <sub>16</sub> :0	23,9	22,4	22,0	21,7
C <sub>16</sub> :1w7	6,7	5,0	6,1	6,6
C <sub>18</sub> :0	5,0	5,5	5,5	5,1
C <sub>18</sub> :1w9	27,2	25,1	25,7	24,9
C <sub>18</sub> :2w6	1,3	1,2	1,3	1,4
C <sub>20</sub> :1w9	6,3	4,6	4,8	5,0
C <sub>20</sub> :5w3	5,0	7,2	6,5	6,9
C <sub>22</sub> :1w9	5,6	5,0	5,0	5,6
C <sub>22</sub> :5w6	0,4	0,8	0,7	0,7
C <sub>22</sub> :5w3	0,8	1,7	1,7	1,7
C <sub>22</sub> :6w3	7,7	10,7	9,5	9,1
Saturados	37,3	35,3	35,6	35,2
Insaturados	62,7	64,7	64,4	64,8

TABLA 7.20  
(Continuación)

Muestra PA<sub>2</sub>

Acidos	Días de conservación			
	59	177	300	375
C <sub>14</sub> :0	7,9	6,7	6,3	6,4
C <sub>16</sub> :0	24,8	23,3	21,5	21,1
C <sub>16</sub> :1w7	6,8	6,9	6,4	6,1
C <sub>18</sub> :0	6,6	5,0	4,8	4,7
C <sub>18</sub> :1w9	27,3	26,2	23,8	24,2
C <sub>18</sub> :2w6	1,4	1,5	1,5	1,7
C <sub>20</sub> :1w9	6,2	6,1	5,9	5,7
C <sub>20</sub> :5w3	2,8	5,3	7,2	7,3
C <sub>22</sub> :1w9	7,8	7,3	7,1	7,1
C <sub>22</sub> :5w6	0,7	0,5	1,0	0,8
C <sub>22</sub> :5w3	0,2	1,0	1,5	1,4
C <sub>22</sub> :6w3	4,5	6,8	9,4	9,5
Saturados	40,4	35,9	33,3	33,1
Insaturados	59,6	64,1	66,7	66,9

de los ácidos se atribuyen además, a las interacciones proteína-lípidos que modifican la extractibilidad de estos lípidos, haciendo que no guarde una relación evidente ni con el tratamiento ni con el tiempo de conservación (242).

En la composición en ácidos grasos de cada una de las fracciones estudiadas influyen los fenómenos anteriormente considerados -oxidación, hidrólisis y modificación de las interacciones proteínas-lípidos- que a su vez se ven afectados por factores tanto intrínsecos como extrínsecos.

Entre los factores intrínsecos, están aquellos que varían con el sexo, estado sexual y nutricional del pescado, con la especie, con la presencia de ciertos compuestos, etc. De los factores externos cabe destacar, el estado físico del producto que se estudia (filetes con o sin piel, pastas, pescado entero, descabezado, etc.), el sistema de congelación, la temperatura y el tiempo de conservación, el tratamiento a que se somete a estos productos, etc.

Independientemente de las modificaciones particulares que pueda experimentar cada ácido, la variación irregular de sus concentraciones pone de manifiesto la gran influencia que tienen los ácidos grasos poliinsaturados (especialmente  $C_{20}:5$  y del  $C_{22}:6$  por sus elevadas proporciones) en la evolución de la composición porcentual de cada fracción lipídica, dada su gran sensibilidad a las alteraciones de diversa naturaleza.

Comparando los resultados experimentales de los índices de POV, TBA y FFA, con los obtenidos en el estudio cromatográfico de las fracciones lipídicas, se pone de manifiesto la influencia de la interacción proteína-lípidos en la evolución de las concentraciones relativas de los ácidos grasos presentes en cada una de las fracciones.

En base a lo expuesto se puede indicar la participación destacada, en la interacción proteína-lípidos en pastas de jurel, de los ácidos penta y hexainsaturados. Su concentración máxima hacia el final de la conservación supone que se ha producido un gran debilitamiento en su interacción con las proteínas. No obstante, el cambio que experimentan las proteínas no se detecta en la desnaturalización proteica, pues la pérdida de solubilidad no se correlaciona en ningún momento con la presencia de estos fenómenos.

#### 7.2.2.2 Análisis organolépticos

##### 7.2.2.2.1 Parámetros texturométricos

Estos parámetros, definidos en la parte experimental, presentan valores que pueden considerarse aceptables, incluso al final del período de conservación estudiado.

En las gráficas se representa la evolución con el tiempo de cada uno de los parámetros considerados, ajustados a funciones polinómicas por mínimos cuadrados.

En la apreciación de los parámetros relativos a la textura, pueden tener influencia una serie de factores, entre los que se consideran más importantes: la desnaturalización y la agregación proteica, el aumento de la dureza del sarcolema y del retículo sarcoplasmático, la formación de estructuras reticulares, la fuerza de cohesión que pueden presentar entre sí las partículas de las pastas, las modificaciones que introducen en ellas los aditivos incorporados (7), el agua desprendida en la cocción de la pasta y el grado de destrucción del tejido. De ellos, los que presentan mayor incidencia son, la pérdida de solubilidad proteica, los aditivos y el tamaño de partícula de estos productos.

El significado real de las medidas de textura viene dado por su proximidad o distanciamiento con el óptimo, independientemente de las causas que lo hayan producido.

Para analizar los resultados, hay que tener en cuenta que el equipo de catadores realizó las determinaciones únicamente sobre las pastas cocidas, lo cual supone la modificación de las estructuras preexistentes en dicho producto.

Acuosidad. Las pastas que presentan inicialmente mayores niveles de acuosidad son las elaboradas en la máquina picadora ( $PT_1$ ) (Tabla 7.21, Figura 7.9). Su superioridad que se va reduciendo a lo largo del período de conservación, se mantiene hasta el octavo mes, momento a partir del cual, y hasta el final del período estudiado, las pastas tipo "cutter", presentan mayor acuosidad. Las pastas procedentes de la separadora de carne ( $PT_3$ ) poseen una acuosidad mayor que las de tipo "cutter".

er" (PT<sub>2</sub>) en los siete primeros meses. Durante los cuatro últimos meses de conservación, la acuosidad de PT<sub>3</sub> es semejante a la de la muestra PT<sub>1</sub>.

La acuosidad que presentan las muestras con aditivos está representada en la Tabla 7.21 y en la Figura 7.10. Todas las muestras tratadas, excepto la PN<sub>2</sub>, alcanzan valores superiores al testigo PT<sub>3</sub> a lo largo de todo el período de conservación. En PN<sub>2</sub> la acuosidad desciende sin interrupción desde el principio y es hacia el octavo mes cuando su puntuación se hace del mismo orden que la del testigo PT<sub>3</sub>.

TABLA 7.21

Controles organolépticos. Texturometría: Acuosidad

Muestra	Días de conservación													
	61		92		127		152		224		296		373	
	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$
PT <sub>1</sub>	3,3	0,8	3,3	0,6	-	-	3,2	0,5	3,5	0,3	2,2	0,4	2,6	0,5
PT <sub>2</sub>	2,8	0,5	2,0	0,0	2,9	0,4	2,8	0,4	3,1	0,5	2,8	0,5	2,5	0,4
PT <sub>3</sub>	2,6	0,8	2,6	0,2	-	-	2,6	0,5	2,7	0,7	3,5	0,0	3,1	0,7
PN <sub>2</sub>	3,4	0,5	3,3	0,4	3,0	0,3	3,2	0,2	3,0	0,7	3,0	0,3	2,5	0,5
PCO <sub>2</sub>	-	-	3,1	0,2	3,0	0,3	3,6	0,4	3,2	0,5	2,8	0,2	2,9	0,3
PA <sub>1</sub>	3,0	0,9	3,1	0,2	3,2	0,2	3,7	0,4	3,7	0,5	3,1	0,4	3,0	0,3
PA <sub>2</sub>	3,7	0,7	3,0	0,3	3,1	0,3	3,7	0,2	3,6	0,4	3,0	0,0	3,0	0,3

Según Newman (42) el pescado que ha sido picado con una máquina tipo "cutter" (PT<sub>2</sub>) sufre gran destrucción por lo que se crea en las pastas



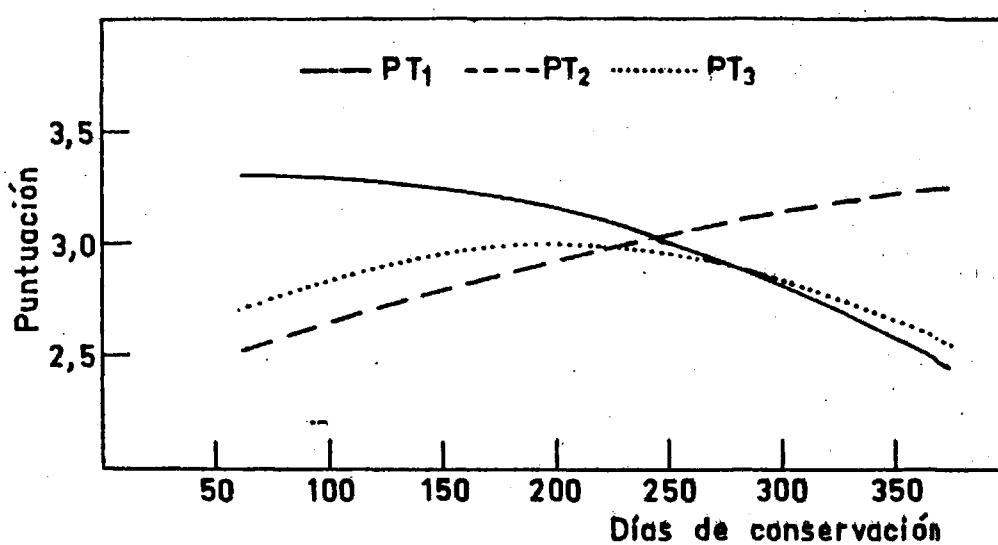


Fig. 7.9.- Acuosidad de las pastas elaboradas en los tres sistemas de obtención ensayados

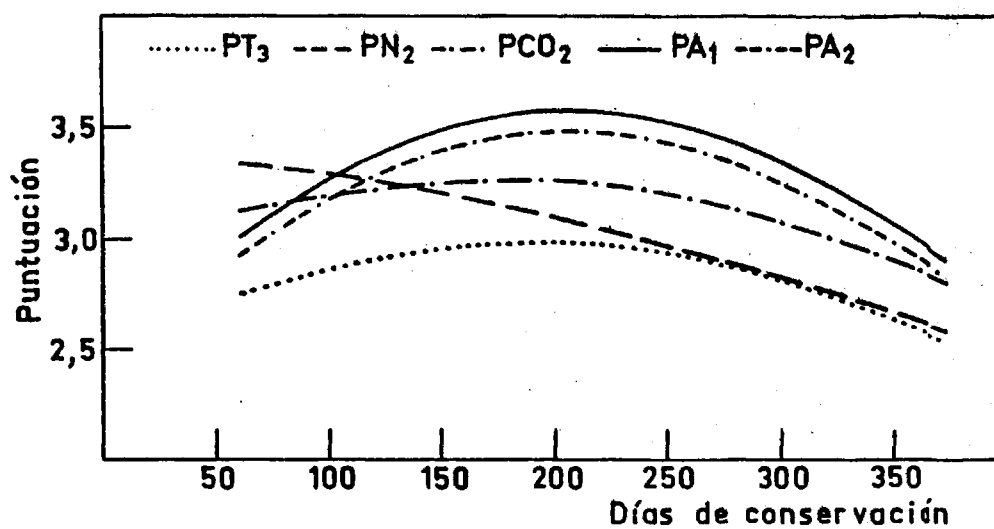


Fig. 7.10.- Acuosidad de las pastas procedentes del separador de carne

una estructura reticular apta para retener agua de forma física, más fuertemente que en las pastas donde la destrucción haya sido menor, como es el caso de las fabricadas en la picadora ( $PT_1$ ) o con la máquina separadora de carne ( $PT_3$ ). Todo esto explica que inicialmente la acuosidad, o sea, la cantidad de agua liberada en la primera masticación sea mayor en  $PT_1$  y en  $PT_3$ , ya que carecen de la mencionada estructura reticular y por tanto retienen menos agua.

Por otra parte, según Oguni y cols. (52) las mallas formadas al principio de la desnaturalización proteica son muy laxas pero, a medida que avanza la conservación se van aglomerando, disminuyendo la capacidad de retención de agua que se libera durante la cocción en el exudado y no se aprecia en la acuosidad. Este fenómeno que justifica la disminución de dicho parámetro durante el período de conservación, no parece tener lugar en las pastas tipo "cutter" ( $PT_2$ ) puesto que como se observa en la Tabla 7.21 la acuosidad de la muestra  $PT_2$  va aumentando progresivamente, ello parece deberse a que el agua que se le adicionó (14%) en el momento de su elaboración, fue retenida tanto por la proteína soluble como por la estructura de la pasta. Ambos fenómenos determinan que durante la cocción quede mayor cantidad de agua retenida que se puede apreciar en la acuosidad.

Excepto en  $PN_2$ , en las demás muestras, incluso en el testigo  $PT_3$ , la acuosidad va aumentando hasta alcanzar un máximo a partir del cual desciende. Esta variación se atribuye a la liberación de agua como consecuencia de la desnaturalización proteica, así como al efecto de los aditivos.

En  $PN_2$  la acuosidad desciende continuamente y alcanza hacia los diez meses de conservación, valores parecidos a los del testigo. A esta misma muestra también le corresponden los valores más bajos, en el parámetro jugosidad, lo que se considera relacionado con las altas cantidades de exudado desprendido durante la cocción.

Firmeza. Los resultados se encuentran recogidos en la Tabla 7.22 y en las Figuras 7.11 y 7.12. Como se observa en ellas, en las pastas de los tres sistemas de obtención ensayados, la firmeza va incrementándose a lo largo de la conservación, hasta alcanzar un máximo en el quinto mes, a partir del cual desciende ininterrumpidamente hasta el final del período estudiado. La muestra  $PN_2$  presenta el mismo fenómeno, sin embargo, en  $PCO_2$ ,  $PA_1$  y  $PA_2$  apenas se aprecia variación de la firmeza a lo largo de la conservación.

TABLA 7.22

Controles organolépticos. Texturometría: Firmeza

Muestra	Días de conservación													
	61		92		127		152		224		296		373	
	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$
$PT_1$	2,0	0,0	2,5	0,4	2,6	0,2	2,8	0,4	2,6	0,4	2,6	0,4	2,3	0,4
$PT_2$	2,0	0,7	2,1	0,6	-	-	2,6	0,4	2,6	0,4	2,2	0,2	2,2	0,2
$PT_3$	2,1	0,6	-	-	2,4	0,3	3,0	0,3	2,6	0,5	2,6	0,4	2,3	0,4
$PN_2$	1,8	0,4	2,0	0,7	2,3	0,4	2,7	0,4	2,0	0,7	2,1	0,4	1,8	0,4
$PCO_2$	1,9	0,2	2,0	0,4	-	-	2,2	0,2	1,8	0,5	1,8	0,5	2,1	0,2
$PA_1$	2,1	0,2	2,0	0,8	2,0	0,6	2,2	0,2	2,1	0,5	2,1	0,2	2,1	0,2
$PA_2$	2,2	0,2	2,0	0,4	2,3	0,4	2,5	0,3	2,2	0,4	2,2	0,2	2,2	0,4

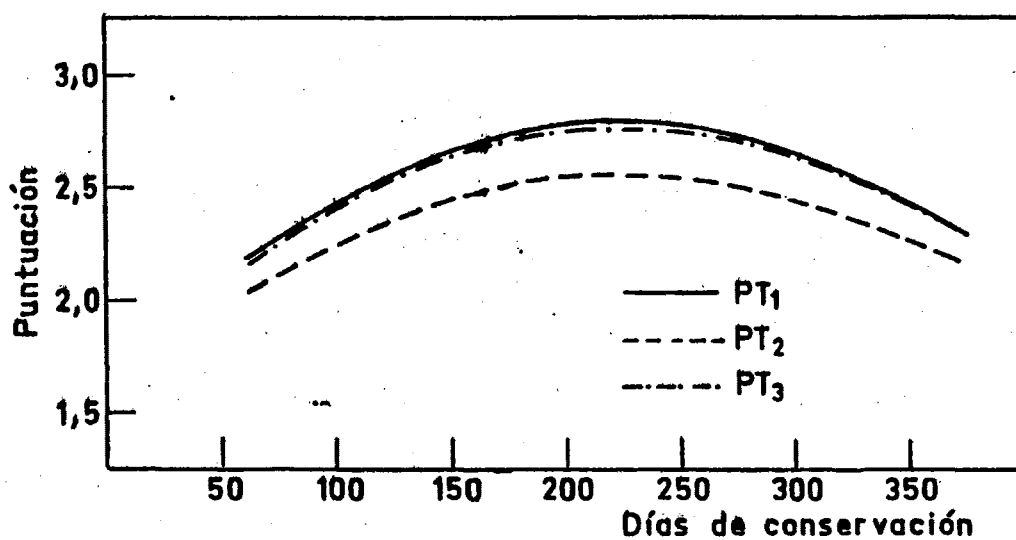


Fig. 7.11.- Firmeza de las pastas elaboradas en los tres sistemas de obtención ensayados

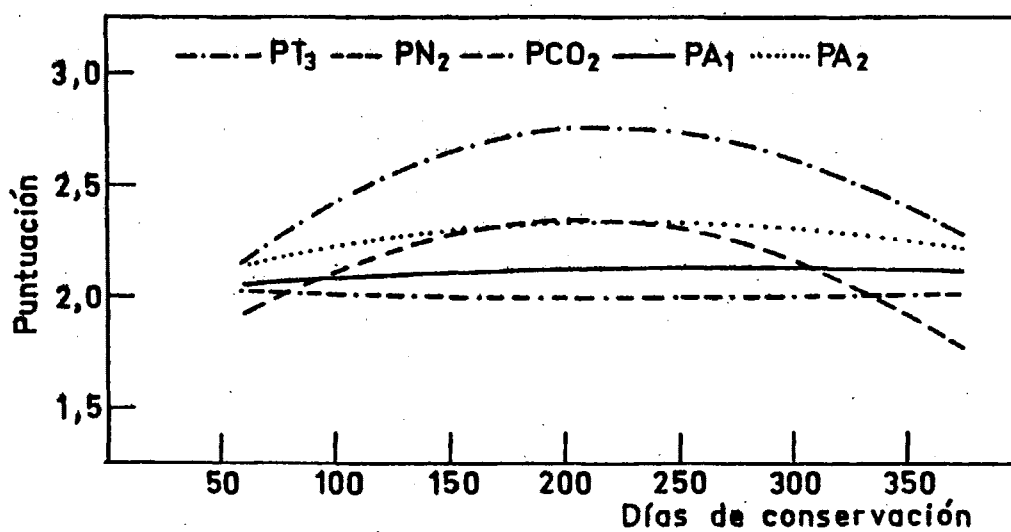


Fig. 7.12.- Firmeza de las pastas procedentes del separador de carne

El incremento de la firmeza desde el principio de la conservación hasta los 5-7 meses en las muestras  $PT_1$ ,  $PT_2$  y  $PT_3$  cabe atribuirlo al endurecimiento de la pared celular hasta que el avance de la desnaturalización proteica provoca la pérdida de cohesividad del producto.

La menor firmeza de las pastas tipo "cutter" ( $PT_2$ ) parece lógico, pues la rotura de las estructuras es mucho mayor que la que experimentan las pastas obtenidas por los otros sistemas.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos por Borderías y col. (43) al estudiar pastas procedentes de pescado magro y elaboradas por el sistema "cutter", se aprecia que estas pastas tienen una firmeza mucho más baja que en  $PT_2$ . Este hecho está en consonancia con la menor solubilidad proteica mostrada por los pescados magros, comparada con los semigrasos (18)(58)(75). Por lo que a este parámetro se refiere, parece más interesante este método de picado en pescados semigrasos que en los magros.

En las muestras con aditivos, excepto la  $PN_2$  que se comporta como el testigo  $PT_3$ , la firmeza se conserva prácticamente constante a lo largo de la conservación y con valores inferiores a  $PT_3$ , debido a la menor desnaturalización proteica en el sarcolema celular por lo que, en la masticación, resulta un producto con un grado de cohesión bueno manteniendo una firmeza idónea.

La forma parabólica del parámetro firmeza en la muestra  $PN_2$  parece estar en consonancia con sus valores de acuosidad y jugosidad, ya que al tener poco líquido en su seno, resulta un producto que aumenta su fir-

meza a causa de la dureza de la pared celular, hasta llegar a un punto (máximo de la curva) en que, debido a las mismas causas, pierde las propiedades de cohesividad.

A lo largo de la conservación se aprecia una firmeza óptima (entre 2 y 2,5) en prácticamente todas las muestras.

Elasticidad. Las variaciones que experimenta la elasticidad con el tiempo de conservación son muy pequeñas, como puede observarse en la Tabla 7.23 y en las Figuras 7.13 y 7.14.

TABLA 7.23

Controles organolépticos. Texturometría: Elasticidad

Muestra	Días de conservación													
	61		92		127		152		224		296		373	
	x	$\sigma$	x	$\sigma$	x	$\sigma$	x	$\sigma$	x	$\sigma$	x	$\sigma$	x	$\sigma$
PT <sub>1</sub>	1,8	0,4	1,8	0,6	2,0	0,5	2,3	0,4	2,3	0,2	2,0	0,7	-	-
PT <sub>2</sub>	2,7	0,5	2,1	0,2	-	-	2,6	0,4	2,1	0,2	2,5	0,6	2,3	0,4
PT <sub>3</sub>	2,2	0,4	2,6	0,2	2,4	0,3	2,6	0,4	2,3	0,2	2,2	0,5	2,3	0,2
PN <sub>2</sub>	2,0	0,7	2,5	0,4	2,6	0,3	2,5	0,3	2,0	0,0	2,1	0,2	3,0	0,3
PCO <sub>2</sub>	2,0	0,7	2,3	0,2	2,2	0,6	2,3	0,4	2,1	0,2	2,2	0,4	2,5	0,3
PA <sub>1</sub>	2,3	0,4	2,1	0,2	2,1	0,3	2,2	0,4	2,0	0,0	2,1	0,2	2,6	0,4
PA <sub>2</sub>	2,1	0,2	1,3	0,2	2,0	0,5	1,8	0,5	1,7	0,4	1,5	0,5	1,5	0,5

Las diferencias de elasticidad entre los tres sistemas de obtención de pastas ensayados PT<sub>1</sub>, PT<sub>2</sub> y PT<sub>3</sub> (Figura 7,13) se deben al distinto gra

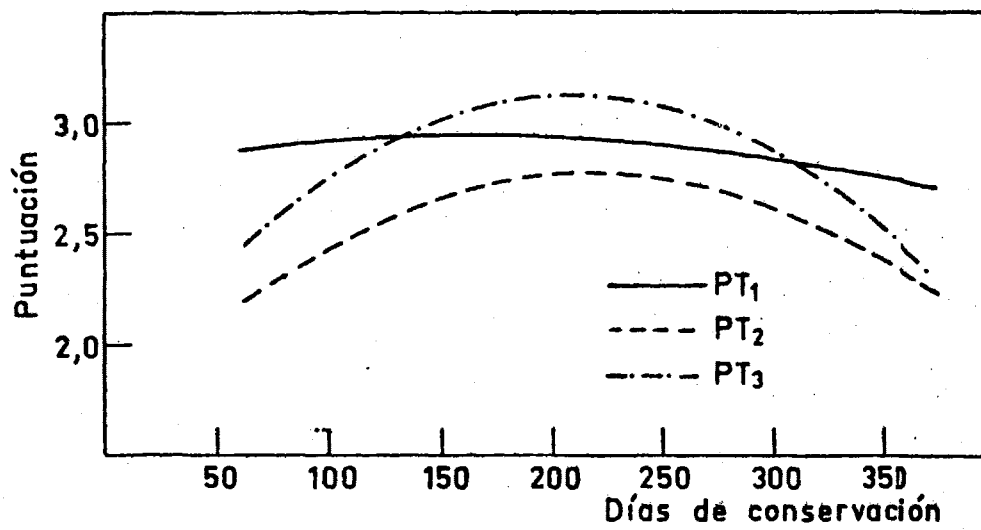


Fig. 7.17. - Jugosidad de las pastas elaboradas en los tres sistemas de obtención ensayados

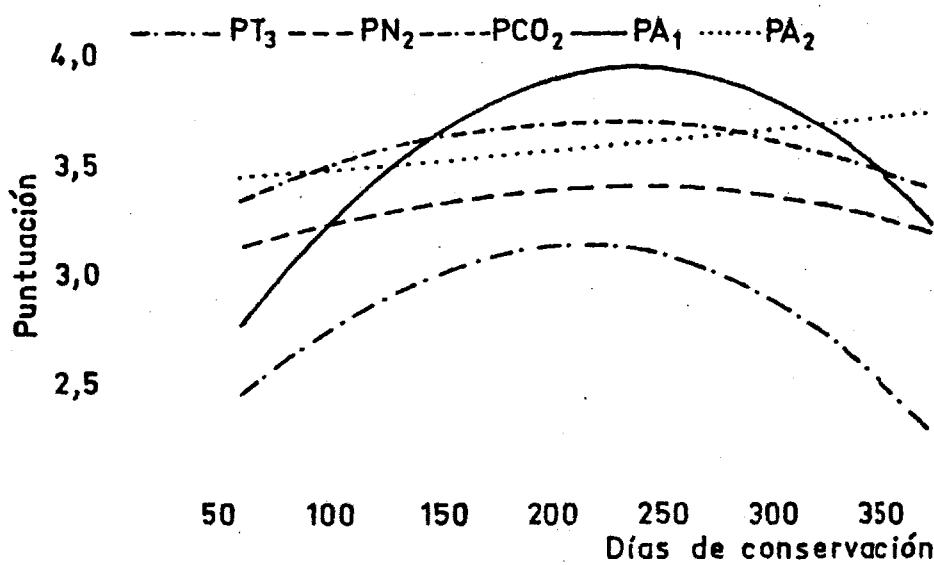


Fig. 7.18. - Jugosidad de las pastas procedentes del separador de carne

do de cohesión de las pastas que es función de su nivel de destrucción y de la desnaturalización proteica, si bien su importancia se reduce a medida que avanza la conservación.

En las pastas tipo "cutter" procedentes de bacaladilla. Borderías y col. (43) observan una ausencia casi absoluta de elasticidad, mientras que en el caso del jurel picado por el mismo sistema se obtienen unos valores muy altos. Esto parece deberse a la mayor desnaturalización y agregación que presenta el pescado magro picado, que hace que se pierda cohesividad tan rápidamente en la masticación, que no da sensación de elasticidad. Sin embargo, en el pescado semigraso la pérdida de solubilidad proteica es menor y la firmeza y la dureza son mayores, ya que por una parte se disgrega menos y por la otra la rotura del sarcolema es menor, siendo esta la causa de que la deformación del producto sea mayor.

La evolución de la elasticidad en las muestras con aditivos, es la resultante de la acción del glutamato monosódico (177) y del efecto que sobre este parámetro tiene la desnaturalización proteica. No existe apenas diferencia de elasticidad en función del tratamiento a que ha sido sometida la pasta, presentando todas las muestras valores óptimos.

Dureza. La dureza de todas las muestras aumenta ligeramente a lo largo del período de conservación (Tabla 7.24, Figuras 7.15 y 7.16). De los tres sistemas de obtención de pastas ensayados, el que produce las pastas de menor dureza es el tipo "cutter" (PT<sub>2</sub>), y el de mayor, el separador de carne (PT<sub>3</sub>).



Las muestras con aditivos poseen, durante toda la conservación, valores de dureza inferiores a los de  $PT_3$ .

TABLA 7.24

Controles organolépticos. Texturometría: Dureza

Muestra	Días de conservación													
	61		92		127		152		224		296		373	
	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$
$PT_1$	1,9	0,2	-	-	2,2	0,5	2,5	0,6	2,3	0,4	2,5	0,3	2,2	0,2
$PT_2$	2,1	0,4	2,1	0,8	-	-	2,3	0,8	2,3	0,4	2,3	0,2	2,1	0,2
$PT_3$	2,2	0,5	-	-	2,2	0,5	2,6	0,5	2,5	0,6	2,5	0,5	2,3	0,4
$PN_2$	1,7	0,4	1,6	0,6	2,1	0,4	2,3	0,6	2,0	0,5	2,2	0,2	-	-
$PCO_2$	1,6	0,4	1,8	0,6	1,9	0,5	2,2	0,4	2,1	0,5	2,0	0,0	2,1	0,2
$PA_1$	1,7	0,2	2,1	0,6	2,1	0,4	2,1	0,5	2,0	0,3	2,1	0,2	2,0	0,0
$PA_2$	1,9	0,2	1,8	0,4	2,2	0,4	2,3	0,4	2,0	0,3	2,3	0,2	2,2	0,4

El ligero incremento que experimenta la dureza en las muestras sin aditivos se puede atribuir a la débil caída de la solubilidad proteica y al escaso aumento de la dureza celular.

Las pastas tipo "cutter"  $PT_2$ , por haber sido sometidas a una mayor fragmentación, tienen un tamaño de partícula más pequeño, y resultan por tanto, menos duras, aunque las diferencias no son significativas. El grado de dureza de las pastas de jurel tipo "cutter", es mayor que el de las pastas procedentes de pescados magros elaborados de igual manera por Borderías y col. (43). La presencia de lípidos neutros en las

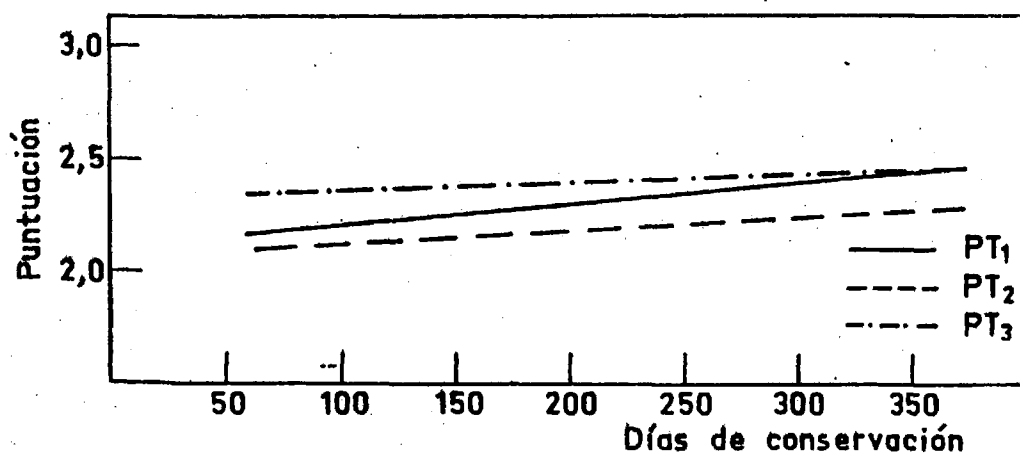


Fig. 7.15.- Dureza de las pastas elaboradas en los tres sistemas de obtención ensayados

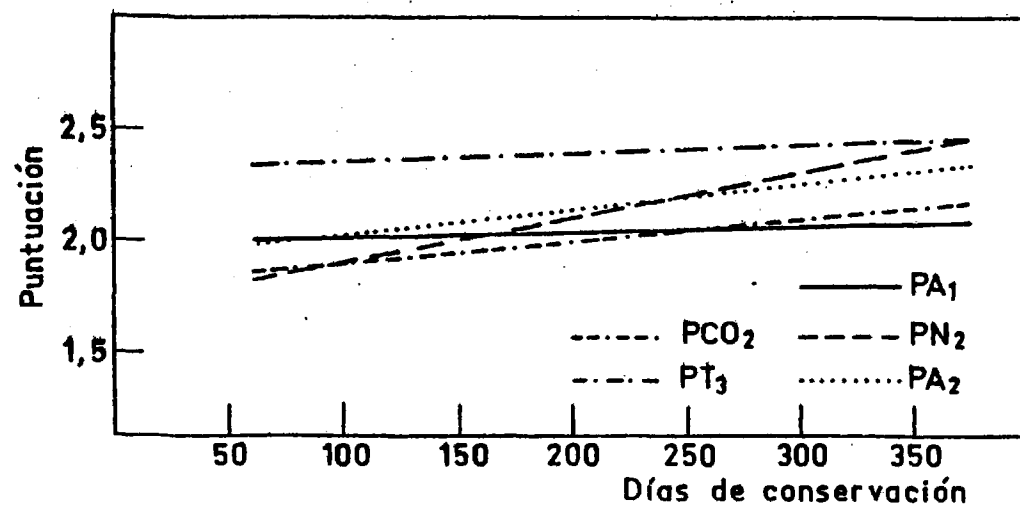


Fig. 7.16.- Dureza de las pastas procedentes del separador de carne

pastas de jurel, hace que las proteínas, tanto miofibrilares como las, que forman parte del sarcolema de la célula muscular, sufran una menor desnaturalización y agregación. Cabría esperar, si se contemplan únicamente los fenómenos anteriormente expuestos, que las pastas procedentes de la especie semigrasa sean menos duras que las del pescado magro. Sin embargo, al ser el tamaño de partícula tan pequeño, aun en las últimas masticaciones, no se llega a apreciar realmente este parámetro, ya que se toma por dureza lo que en otros casos correspondería a firmeza.

La menor desnaturalización proteica de las muestras con aditivos puede ser la causa de que el testigo  $PT_3$  presente valores de dureza más elevados. El aumento de la dureza en todas las muestras tratadas es muy pequeño, y cabe pensar más en el aumento de la dureza de la pared celular, que en la desnaturalización, dado que la pérdida de solubilidad proteica apenas existe.

El grado de dureza que presentan todas las muestras puede considerarse óptimo durante el período de conservación estudiado.

Jugosidad. Los resultados están expresados en la Tabla 7.25 y en las Figuras 7.17 y 7.18. Como se puede observar en ellas, todas las muestras excepto la  $PA_2$  presentan un máximo de jugosidad hacia los 22<sup>da</sup> días de conservación. De los sistemas de elaboración de pastas ensayados, el que proporciona inicialmente pastas de mayor jugosidad es la picadora. En las muestras con aditivos, el valor más alto de entre los máximos corresponde a la muestra  $PA_1$ . Ambos hechos son similares a los encontrados en la acuosidad.

TABLA 7.25

Controles organolépticos. Texturometría: Jugosidad

Muestra	Días de conservación													
	61		92		127		152		224		296		373	
	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$
PT <sub>1</sub>	2,8	0,5	-	-	-	-	2,8	0,4	3,3	0,4	2,3	0,4	2,8	0,4
PT <sub>2</sub>	2,3	0,4	2,0	0,4	2,9	0,3	2,7	0,4	2,8	0,5	2,3	0,4	2,3	0,4
PT <sub>3</sub>	2,5	0,5	-	-	2,9	0,4	2,8	0,4	3,5	0,3	2,7	0,4	2,3	0,4
PN <sub>2</sub>	3,2	0,4	3,3	0,2	3,3	0,6	3,0	0,6	3,6	0,4	3,5	0,6	3,1	0,6
PCO <sub>2</sub>	3,4	0,3	3,1	0,2	3,8	0,5	3,6	0,2	3,8	0,2	3,3	0,4	3,5	0,5
PA <sub>1</sub>	2,9	0,5	2,8	0,6	3,6	0,4	3,6	0,2	4,0	0,0	3,8	0,4	3,2	0,5
PA <sub>2</sub>	3,5	0,7	-	-	3,4	0,4	3,6	0,2	3,6	0,4	3,5	0,3	3,8	0,2

Aparte de los factores anteriormente discutidos, que influyen sobre los parámetros texturales, en la jugosidad hay que considerar además la insalivación propia del catador, debida al estímulo que pueden ejercer ciertos sabores.

Existe una correspondencia entre el grado de desnaturalización proteica y la jugosidad, tanto en las pastas sin aditivos como con ellos pues las muestras que poseen menor solubilidad tienen menor jugosidad. Si bien este hecho también se puede relacionar con el grado de destrucción del tejido, la capacidad ligante de agua de los aditivos y la influencia de la glucosa sobre la secreción salivar.

Dentro de las muestras con aditivos no existen diferencias significati

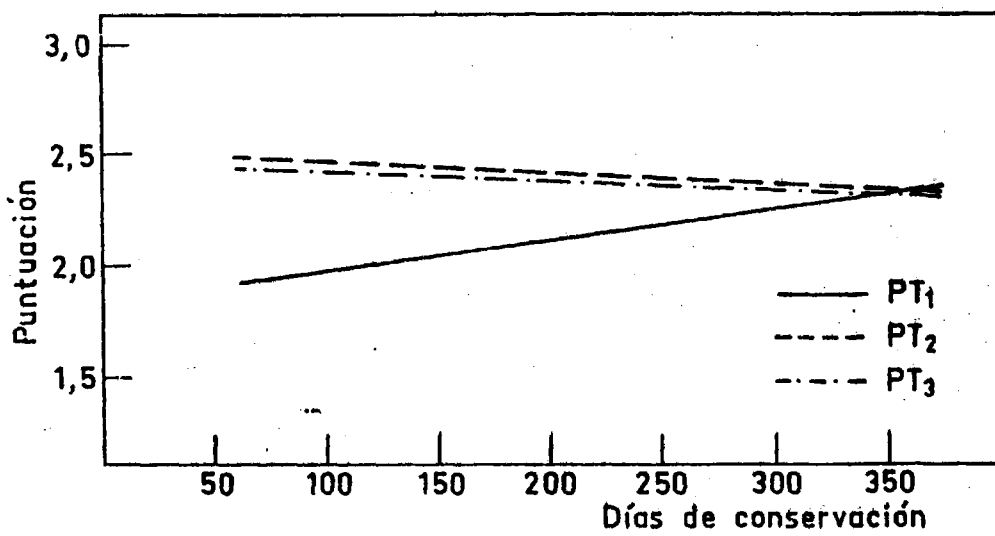


Fig. 7.13.- Elasticidad de las pastas elaboradas en los tres sistemas de obtención ensayados

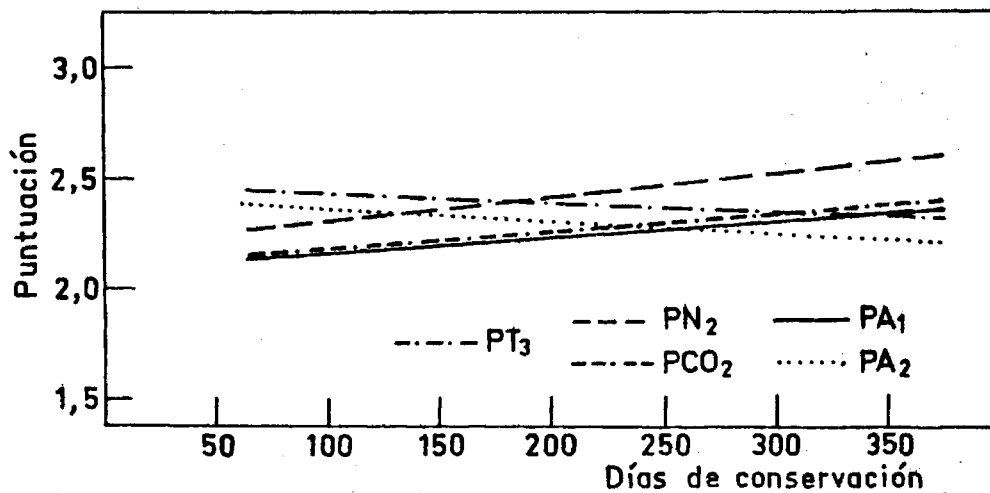


Fig. 7.14.- Elasticidad de las pastas procedentes del separador de carne

vas, y todas tienen valores interesantes a lo largo del período de conservación estudiado. Sin embargo, se aprecia una menor jugosidad en los testigos al comienzo y al final de la conservación que resultan más secos en las últimas etapas de la masticación.

De todo lo expuesto anteriormente se deduce que, respecto a las características texturales, los tres sistemas de obtención de pastas ensayados son válidos.

Las pastas tipo "cutter" ( $PT_2$ ) presentan valores inferiores de firmeza, dureza y jugosidad. En términos generales la evolución de estos parámetros guarda cierta relación con la solubilidad proteica, que es inferior en  $PT_2$  a la que poseen  $PT_1$  y  $PT_3$  durante toda la conservación. El sistema "cutter" de elaboración de pastas, genera productos con mejores propiedades organolépticas empleando como materia prima pescado semigraso que magro, según se deduce al comparar resultados de este trabajo con los obtenidos por Borderías y col. (43).

Aunque las pastas procedentes de la picadora ( $PT_1$ ) y de la máquina separadora ( $PT_3$ ) poseen propiedades organolépticas semejantes, estas últimas son más agradables al paladar.

Los datos texturométricos no revelan diferencias importantes entre muestras envasadas en atmósferas de anhídrido carbónico y nitrógeno. Mientras que las pastas tratadas con  $N_2$  poseen unos valores de firmeza y dureza más interesantes, las pastas con  $CO_2$  mantienen una jugosidad mejor a lo largo del período de conservación estudiado.

Las muestras  $PA_1$  y  $PA_2$  con antioxidantes del tipo I y II, se comportan prácticamente igual respecto a la textura, y es que las diferencias entre las alteraciones, como la desnaturalización proteica y el enranciamiento, son pequeñas.

La comparación de los datos texturales de las muestras tratadas con  $N_2$  y  $CO_2$  con las que llevan antioxidantes del tipo I y II ( $PA_1$  y  $PA_2$ ) no permite apreciar ventajas manifiestas de unos tratamientos sobre otros.

Los aditivos presentan una acción beneficiosa sobre la textura de las pastas, pues las muestras que los contienen se comportan mejor que los testigos, que carecen de ellos. La uniformidad de comportamiento entre las pastas que poseen protectores proteicos y las que además llevan antioxidantes, parece indicar que la acción sobre la textura se debe, exclusivamente, a los protectores proteicos y no a los antioxidantes empleados. La acción de tales protectores se basa en las propiedades texturizantes del glutamato monosódico, de la glucosa y del tripolifosfato sódico.

#### 7.2.2.2.2 Apreciación de sabores

Los sabores apreciados en las diferentes muestras a lo largo del período de conservación, se han clasificado en "sabor a rancio" y "sabor extraño", según el siguiente criterio:

- |                           |                          |
|---------------------------|--------------------------|
| - Sabor a rancio          | - Sabor extraño          |
| + Principios de rancidez  | o Algo de sabor          |
| ++ Sabor a rancio         | oo Sabor extraño         |
| +++ Fuerte sabor a rancio | ooo Fuerte sabor extraño |

La aparición de sabor a rancio se expresa en la Tabla 7.26, de donde se deduce que las tasas de enranciamiento son mínimas. Sólo se detecta cierto sabor en las pastas procedentes de la máquina separadora de carnes  $PT_3$  y en las de tipo "cutter"  $PT_2$  al final del período de conservación, y en los últimos controles para las pastas de la picadora  $PT_1$ .

Aunque no existe una relación directa entre la apreciación organoléptica del sabor a rancio y los índices bioquímicos, como se discutió anteriormente, se observa que las mayores tasas de rancidez según los índices de POV y TBA corresponden a las muestras en las que antes se manifestó el sabor a rancio.

TABLA 7.26

Controles organolépticos. Apreciación de "sabor a rancio" y "sabor extraño"

Muestra	Días de conservación						
	61	92	127	152	224	296	373
$PT_1$					o	+ o	+ o
$PT_2$							+
$PT_3$		o	o				+
$PN_2$							o
$PCO_2$							
$PA_1$							o
$PA_2$			oo	o	oo	o	o

La aparición de sabores extraños está expresada en la Tabla 7.26. No se



consideran significativos los sabores encontrados a los 92 y 127 días, en la muestra  $PT_3$ , ya que no vuelven a aparecer en el resto del tiempo de conservación estudiado. En la muestra  $PT_1$  se aprecian ciertos sabores extraños en los tres últimos controles, relacionados seguramente, con el sabor a rancio también detectado.

Respecto a las pastas con aditivos, la muestra  $PA_2$  presenta un sabor extraño muy marcado. Dado que no se observa rancidez en ella y que, en general, todas las características bioquímicas son muy parecidas a las demás muestras estudiadas, su sabor podría deberse al EDTA que lleva adicionado. Si bien esta afirmación se hace con ciertas reservas ya que no se detecta en los primeros controles.

## ESTUDIO ECONOMICO

## 8. ESTUDIO ECONOMICO

Como se ha indicado en la introducción de la presente Memoria, el trabajo experimental desarrollado tiene como último objetivo poner de manifiesto que la obtención de pastas, en este caso de jurel, pero presumiblemente de cualquier otra especie infrautilizada, ofrece un campo de actuación que permitiría el empleo más racional de la capacidad de captura y congelación de la flota española. Al mismo tiempo, se amplían los recursos alimentarios con la incorporación de nuevos productos de alto valor proteico, de apariencia y sabor agradable y escaso coste de elaboración.

En el presente estudio económico, se pueden apreciar las ventajas que supone la instalación de un equipo para la obtención de pastas de pescado, en uno de los buques factoría que se utilizan en la actualidad.

### 8.1 DATOS Y SUPUESTOS OPERATIVOS

#### Características del buque

Capacidad congeladora : 50 Tm/día

Instalaciones existentes : 2 túneles de congelación

1 armario de placas

cámaras de conservación para 3 meses

Capacidad de tratamiento : 60 Tm

Capturas incidentales : 50-60%

Coeficiente de utilización media actual : 100%. De éste, del 50 al 60

son especies que se venden en tierra a un

precio que oscila entre 2 y 2,5 ptas/Kg y

240.-

se destinan íntegramente a la fabricación  
de harinas de pescado.

#### Ampliación de instalaciones.

Coste de cada máquina separadora

y de su instalación : 1.100.000 Pts.

Capacidad de tratamiento : 500 Kg/h por máquina instalada.

Tiempo de vida : 10 años.

#### Rentabilidad de la ampliación

La rentabilidad se ha calculado en base a la ampliación, se trata por tanto, de una rentabilidad marginal.

Los costes de tratamiento y congelación se comparan con los actuales para las capturas incidentales -morralla- cuyo precio en tierra es de 2 a 2,50 ptas. Por consiguiente, se adopta este precio como coste de materia prima, elaboración, congelación y conservación hasta que se descarga en tierra.

El producto residual -piel, cabeza, vísceras y espina- puede destinarse a harinas o abonos.

Según indica Vian (243), cuando un producto de una nueva especie, o mezcla, viene a competir con otros aptos para la misma función, es conveniente fijar el precio después de conocer el valor del nuevo producto desde el punto de vista del consumidor, representado en este caso,

por el equipo de catadores que encontró el producto más sabroso, por su contenido en materia grasa, que otros procedentes de pescados magros.

No obstante, se ha estimado el precio de venta a mayoristas de estas pastas en 35 ptas/Kg, que representa la mitad del precio actual de las pastas de merluza.

Capturas destinadas a la elaboración de pastas: 20 Tm/día.

Coste unitario de la materia prima, elaboración, congelación y conservación:

$$\frac{2,50}{0,40} = \underline{6,25 \text{ ptas/Kg de pasta.}}$$

Producción diaria de pasta:  $20 \times 0,40 = \underline{8 \text{ Tm/día.}}$

Producción anual de pasta:  $8 \text{ Tm/día} \times 30 \text{ días/mes} \times 9 \text{ meses/año} =$   
(tres campañas anuales de  
tres meses de duración)  $= \underline{2160 \text{ Tm/año.}}$

## 8.2 RESULTADOS ANUALES

Coste anual de materia, elaboración,

congelación y conservación :  $2160 \text{ Tm/año} \times 6250 \text{ ptas/Tm} =$   
 $= \underline{13,72 \text{ MM ptas/año}}$

Amortización (2 máquinas en 10 años):  $\underline{0,22 \text{ MM ptas/año}}$

COSTE DE FABRICACION :  $13,72 \text{ MM ptas/año}$

Gastos generales (20% del coste de fabricación):  $\underline{2,74 \text{ MM ptas/año}}$

COSTE DE PRODUCCION :  $16,46 \text{ MM ptas/año}$

Ventas :  $2160 \text{ Tm/año} \times 35000 \text{ ptas/Tm} = \underline{75,60 \text{ MM ptas/año}}$

242.-

BENEFICIOS BRUTOS	:	59,14 MM ptas/año.
INGRESOS POR VENTA DEL PRODUCTO PRINCIPAL	:	540 MM ptas/año
INCREMENTO DE LOS INGRESOS RESPECTO A LAS VENTAS DEL PRODUCTO PRINCIPAL	:	$\frac{75,60}{54} \times 100 = 14\%$
INCREMENTO DE LOS INGRESOS RESPECTO A LAS VENTAS DE LAS CAPTURAS INCIDENTALES	:	$\frac{75,60}{16,88} \times 100 = 448\%$

No se ha podido calcular la rentabilidad global de la inversión, por carecer de datos fiables de los costes totales de la campaña y del capital puesto en juego. Sin embargo, la rentabilidad marginal de la operación, que supone un aumento en los beneficios de 59 MM de pesetas con una inversión algo mayor de dos millones de pesetas (Bpp>2000%).

## CONCLUSIONES

## 9. CONCLUSIONES

De la presente investigación se deducen las siguientes conclusiones:

- 1<sup>a</sup>) La elaboración de pastas mediante la separadora de carne ofrece, respecto a los restantes procedimientos ensayados, las siguientes ventajas:
  - Mayor rendimiento (hasta un 10%).
  - Mejores características de conservación, tanto respecto a la desnaturalización y agregación proteica como al enranciamiento de los lípidos.
  - Menor necesidad de mano de obra.
- 2<sup>a</sup>) La glucosa, el glutamato monosódico y el polifosfato sódico, ejercen una acción beneficiosa sobre la solubilidad proteica, manteniendo la calidad de las pastas y en consecuencia prolongando su período de conservación.
- 3<sup>a</sup>) Se comprueba la eficacia de los antioxidantes empleados respecto a la inhibición y retardo de la autooxidación, según reflejan los índices de peróxidos, del ácido 2-tiobarbitúrico y el estudio organoléptico. Proponiéndose como más ventajosas las mezclas A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.
- 4<sup>a</sup>) La descomposición de hidroperóxidos en las pastas de jurel sin aditivos transcurre desde el principio por un mecanismo bimolecular. La presencia de los aditivos origina la aparición de un período de inducción prolongado.



- 5<sup>a</sup>) Se corrobora la existencia de una relación inversa entre la solubilidad proteica y la concentración de ácidos grasos libres.
- 6<sup>a</sup>) En la conservación de las pastas de jurel, la interacción proteína-lípido es el factor de mayor importancia en la evolución de la composición de los ácidos grasos de fosfolípidos, triglicéridos y ésteres del colesterol, no habiéndose apreciado su relación con la solubilidad proteica.
- 7<sup>a</sup>) Los ácidos grasos poliinsaturados, fundamentalmente el  $C_{20:5}$  y  $C_{22:6}$  tienen un especial significado en la evolución de la interacción proteína-lípidos.
- 8<sup>a</sup>) Las características organolépticas de las pastas estudiadas resultaron aceptables durante todo el período de conservación, si bien cabe destacar las de las elaboradas en el separador de carne.
- 9<sup>a</sup>) Los aditivos ejercen una acción favorable respecto a la textura que cabe atribuir a los protectores proteicos y ligantes de agua. Así mismo, la acción conjunta de los tratamientos efectuados evita la aparición de la rancidez en todo el período de conservación estudiado pese a la alta insaturación de los lípidos presentes en el jurel.
- 10<sup>a</sup>) La ausencia de relación directa de los índices de peróxidos y del ácido 2-tiobarbitúrico, respecto a la detección organoléptica de la rancidez, hace imprescindible el control de las pastas por el equipo de catadores como verificación de la calidad de los productos estudiados.

- 11<sup>a</sup>) La transformación del jurel en pastas, permite la revalorización de una especie de poca aceptación en el mercado y el mejor aprovechamiento de la capacidad de captura y congelación de nuestra flota, al tiempo que constituye un medio excelente para prolongar el período de conservación de un alimento de alto valor nutritivo.
- 12<sup>a</sup>) El estudio económico efectuado pone de manifiesto una excelente rentabilidad de la ampliación de capital necesaria para incorporar a los buques pesqueros el equipo de elaboración de pastas y una sensible mejora de los resultados económicos de la inversión total.

## BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Chamorro, S., Información Comercial Española, 546, 104 (1979).
2. Información Comercial Española, 546, 5 (1979).
3. Otero, M., Información Comercial Española, 546, 131 (1979).
4. Grantham, G.J., "General Fisheries Council for the Mediterranean (GFCM)". Fourteenth Session. Nantes (1978).
5. Steinberg, M.A., "Oak Brook Seminar Mechanical Recovery and Utilization of Fish Flesh". Martin, R.E. Ed. 4-14. Washington (1972).
6. King, F.J., "Conference: The Production and Utilization of Mechanically Recovered Fish Flesh (Minced Fish)". Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. Torry Research Station. Aberdeen (1976).
7. Tejada, M., Tesis doctoral. "Estudios sobre la desnaturalización protéica en pastas de jurel (*Trachurus trachurus* L.) congeladas y conservadas al estado congelado". Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Veterinaria (1979).
8. "Fishery Products", Kreuzer, Ed. F.A.O. Tokio (1974).
9. "Second Technical Seminar on Mechanical Recovery and Utilization of Fish Flesh". Boston. Mass (1974).
10. "Conference on the Production and Utilization of Mechanically Recovered Fish Flesh (Minced Fish)". Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. Torry Research Station. Aberdeen (1976).
11. "Oak Brook Seminar. Mechanical Recovery and Utilization of Fish Flesh". Martin, R.E., Ed. Washington (1972).
12. Love, R. M., "The Chemical Biology of Fishes". Academic Press. London and New York (1970).
13. Ross, D.A., Tesis doctoral. "Lipid metabolism of the cod, *Gadus morhua*, L". Universidad de Aberdeen. Facultad de Ciencias (1977).
14. Zaitsev, V.; Kizavetter, I.; Lagunov, L.; Marakova, T.; Minder, L y Podsevalov, V., "Fish curing and processing". Mir publishers, Moscu (1969).

15. Akiba, M., Bull. Fac. Fish, Hokkaido University, 1, (3,4), 156 (1951).
16. Rey, L., "Aspects theorique et industrial de la lyophilisation". Rey. L. Pub., Hermann, París (1964).
17. Luyet, B.J. y Gehenio, P.M., Biodynamica, 1-314 (1940).
18. Labuza, T.P., C.R.C. Crit. Rev. Food Technol., 2, 355 (1971).
19. Fennema, O., "Principles of Food Science". Ed. by Owen R. Fennema. Part I Food Chemistry. U.S.A., (1976).
20. Labuza, T.P., Food Technol. 22, 263 (1968).
21. Lehninger, A.L., "Bioquímica" 4<sup>a</sup> Reimpresión. Ediciones Omega S.A. Barcelona (1974).
22. Bendall, J.R., "Muscles, molecules and movement". Heinemann Ed. London American Elsevier Publishing Co, Inc. New York (1974).
23. Parry. D.A.D., Nature, 257, 346 (1975).
24. Huxley, H.E., J. Mol. Biol., 7, 281 (1963).
25. Connell, J.J., "Recent Advances in Food Science". Vol I, Hawthorn, J. y Leitch, J.M. Ed. Butterworths, London (1962).
26. Dyer, W.J. y Dingle, J.R., "Fish as Food I". Academic Press. New York (1961).
27. Soudan, F., "La conservation par le froid des poissons, crustacés et mollusques" Bailliere, J.B. et fils, París (1965).
28. Jacquot, R., "Fish as Food, I". Brogstrom, G., Ed. Academic Press, London (1961).
29. Ackman, R.G., Fishery Products, Kreuzer, Ed. F.A.O., Tokio, (1974).
30. Hardy, R. y Keay, J.N., J. Food Technol., 7, 125 (1972).
31. Tarr, H.L., "Fish Nutrition" Ed. por Halver, J.E. Published. Academic Press (1972).
32. King, F.J.; Carver, J.H. y Prewitt, R., "Oak Brook Seminar. Mechanical Recovery and Utilization of Fish Flesh". Martin, R.E. Ed. Washington (1972).

33. Mair, S., "Fishworking Machinery". Torry Advisory Note Nº 65. Torry Research Station. Aberdeen.
34. King, F.J. y Carver, J.H., "Oak Brook Seminar. Mechanical Recovery and Utilization of Fish Flesh". Martin, R.E., Washington (1972).
35. Drews, J., "Conference: The Production and Utilization of Mechanically Recovered Fish Flesh (Minced fish)", Ministry of Agriculture Fisheries and Food. Torry Research Station. Aberdeen, (1976).
36. King, F., "Oak Brook Seminar. Mechanical Recovery and Utilization of Fish Flesh". Martin, R.E., Ed. Washington (1972).
37. F.A.O., "Background Paper on Minced Fish". F.A.O. Fish. Circ., (332): 24p. Febrero (1975).
38. Miyauchi, D., "Oak Brook Seminar. Mechanical Recovery and Utilization of Fish Flesh". Martin, R.E., Ed. Washington (1972).
39. Wallyn, A., "Conference: The Production and Utilization of Mechanically Recovered Fish Flesh (Minced Fish)". Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. Torry Research Station. Aberdeen (1976).
40. Tattersson, I.N. y Windsor, M.L., Torry Advisory Note Nº 45 (revised). Torry Research Station. Aberdeen.
41. Lee, C.M. y Toledo, R.T., J. Food Sci., 6, 1646 (1977).
42. Newman, D.H., "Conference: The Production and Utilization of Mechanically Recovered Fish Flesh (Minced Fish)". Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. Torry Research Station. Aberdeen (1976).
43. Borderías, A.J.; Moral, A.; García-Matamoros, E., Fifth International of Food Science and Technology. Kyoto (1978).
44. Ravi Chander, N. y Keay, J.N., "Conference: The Production and Utilization of Mechanically Recovered Fish Flesh (Minced Fish)". Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. Torry Research Station. Aberdeen (1976).
45. Young, K.W.; Neumann, S.L. y Hardy, R., Abstracts: International Conference on Fish Science and Technology, 78, 84 (1979).

46. Bligh, E.G. y Reginer, L.W., "Conference: The Production and Utilization of Mechanically Recovered Fish Flesh (Minced Fish)". Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. Torry Research Station, Aberdeen, (1976).
47. Wylie, A., "Conference: The Production and Utilization of Mechanically Recovered Fish Fles (Minced Fish)". Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. Torry Research Station. Aberdeen (1976).
48. Anónimo., "Oak Brook Seminar Mechanical Recovery and Utilization of Fish Flesh". Martin, R.E., Ed. pag. 189-211, Washington, (1972).
49. Moral, A.; García-Matamoros, E.; Borderías, J. y Tejada, M., Bull I.I.F.; Commision C2, D1 et D2, Anexo 1978 - 2, Budapest (1978).
50. Herborg, L., "Conference: The Production and Utilization of Mechanically Recovered Fish Flesh (Minced Fish)". Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. Torry Research Station. Aberdeen (1976).
51. Calvo, M.L. y Borderías, A.J., XV International Congress of Refrigeration. Venecia. (1979).
52. Oguni, M.; Kubo, T., y Matsumoto, J., Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 41, 1113 (1975).
53. Connell, J.J., "Low Temperatura Biology of Foodstuffs". Harthorn, J. y Rolfe, E. J. Ed., Pergamon Press Hungary, (1968).
54. Tantford, C., "Advances in Protein Chemistry", 23, 122 (1968).
55. Love, R.M., "Recent Advances in Food Science". Vol I. Hawthorn, J y Leitch, J.M. Ed. Butterworths, London (1962).
56. Tanaka, T., F.A.O. Symposium on the significance of fundamental research in the utilization of fish", Paper nº WP/III/10, (1964).
57. King, F.J., J. Food Sci., 31, 649 (1966).
58. Sikorski, Z.E., Bull, I.I.R. Comm. C1 y C2, Anexo 1977-1; Kalsruhe (1977).
59. Iwata, K. y Okada, M., Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 37, 1191 (1971).

60. Noguchi, S. y Matsumoto, J.J., Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 41, 243 (1975).
61. Tsuchiya, Y.; Tsuchiya, T y Matsumoto, J.J., Abstracts: International Conference on Fish Science and Technology, 74, 80, (1979).
62. Buttkus, H., J. Food Sci., 35, 558 (1970).
63. Anderson, M.L. y Ravesi, E.M., J. Fish Res. Bd. Can., 26, 2727 (1969).
64. Rosset, R.; Meziane, J. y Roussel-Ciquard, N. "Influence de la congélation sur les aliments proteiques". Ed. por Centre de Documentation Internationale des Industries Utilisatrices de Produits Agricoles. Massy (1974).
65. Anderson, M.L. y Ravesi, E.M., J. Food, Sci., 35, 551 (1970).
66. Anderson, M.L.; Steinberg, M.A. y King, F.J., "The Technology of Fish Utilization" Ed. por R. Kreuzer. Fishing News (Books) Ltd London (1965).
67. Takama, K., Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 40, 589 (1974).
68. Hanson, S.W.F. y Olley, J. "The Technology of Fish Utilization". Ed. por R. Kreuzer, Fishing News (Books) Ltd, London (1965).
69. Mabrouk, A.F. y Dugan, L.R. Jr., J. Am. Oil Chem. Soc., 38, 9 (1961).
70. Bull, H.B. y Breese, K., Arch. Biochem. Biophys., 120, 309 (1967).
71. Jarenback, L. y Liljemark, A., J. Food Technol., 10, 437 (1975).
72. Sikorski, Z.; Olley, J. y Kostuch, S., CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition 8, 97, (1976).
73. Olley, J. y Duncan, W.R.H., J. Sci. Food Agric., 16, 99 (1965).
74. Borderías, J., Alimentaria, XII, 62 (1975).
75. Olley, J.; Pirie, R. y Watson, H. J. Sci. Food Agric., 13, 501 (1962).
76. Takama, K., Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 40, 585 (1974).
77. Roubal, W.T. y Tappel, A.L., Arch. Biochem, Biophys, 113, 5 (1966).
78. Roubal, W.T. y Tappel, A.L., Arch. Biochem. Biophys, 113, 150 (1966).



79. Gardner, H.W. J. Agric. Food. Chem., 27 (1979).
80. Pokorny, J., Riv. Ital. Sost. Grasse, 54, 389 (1977).
81. Karel, M., "Water Relations of Food". Ed. por Duckworth Academic Press, London, New York, San Francisco (1975).
82. Ota, F. y Nishimoto, J., "Progress in Refrigeration Science and Technology". (Proceeding of the XI<sup>th</sup> International Congress on Refrigeration, Munich). Pergamon Press, Oxford (1963).
83. Karel, M., J. Food Sci., 38, 756 (1973).
84. Shenouda, S.Y.K. y Pigott, G.M., J. Food Sci., 39, 726 (1974).
85. Roubal, W.T., Lipids, 6, (1971).
86. Pokorny, J. y Janíček, G., Nahrung, 19, 911 (1975).
87. Shaich, K.M. y Karel, M., Lipids, 11, 392 (1976).
88. Karel, M.; Schaich, K. y Roy, R.B., J. Agric. Food Chem., 23, 159 (1975).
89. Gamage, P.T.; Mori, T. y Matsushita, S., J. Nutr. Sci. Vitamol, 19, 173 (1973).
90. Castell, C.H., J. Am. Oil Chem. Soc., 48, 645 (1971).
91. Buttkus, H., J. Am. Oil Chem. Soc. 49, 613 (1972).
92. Chio, K.S. y Tappel, A.L., Biochemistry, 8, 2827 (1969).
93. Kwon, T.W.; Menzel, D.B. y Olcott, H.S., J. Food Sci., 30, 808 (1965).
94. Buttkus, H., J. Food Sci., 32, 432 (1967).
95. Crawford, D.L.; Yu, T.C. y Sinnhuber, R.O., J. Food Sci., 32, 332 (1967).
96. Kuusi, T.; Nikkila, O.E. y Savolainen, K., Z-Lebensm-Unters Forsch 159, 285 (1975).
97. Buttkus, H.J. Am. Oil Chem. Soc., 46, 88 (1969).
98. Crawford, D.L.; Yu, T.C. y Sinnhuber, R.O., J. Agr. Food Chem., 14, 182 (1966).

99. El-Zeany, B.A. y El-Tarras, M.F., Riv. Ital. Sost. Grasse, 53, 175 (1976).
100. Venolia, A.W.; Tappel, A.L. y Stansby, M.E., Comm. Fish. Rev., 19, Nº 5a, 32 (1957).
101. Shono, T. y Toyomizu, M., Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 39, 417 (1973).
102. Catalano, M. Y Felice, De M., Riv. Ital. Sost. Grasse, 47, 484 (1970).
103. Hermann, K., Alimentos congelados. Tecnología y comercialización. Editorial Acribia. Zaragoza (1976).
104. Loury, M. y Forney, M., Rev. Franç. Corps Grass, 15, 663 (1968).
105. Costa Novella, E.; Martínez de la Cuesta, P.J. y Rus, E.M., Anales de Química, 68, 1437 (1972).
106. Dugan, L.R., Principles of Food Science. Part. I. Food Chemistry. Ed. by O.R. Fennema, U.S.A. (1976).
107. Farmer, E.H. y Sutton, D.A., J. Chem. Soc. (London), 119 (1943).
108. Hildith, T.P., J. Oil Color Chem. Assocn., 30, 1 (1947).
109. Khan, N.A., Can. J. Chem., 37, 1209 (1959).
110. Wigner, E.P. "Group Theory". Academic Press, N.Y. (1959).
111. Rawls, H.R. y Van Santen, P.J., J. Ame. Oil Chem. Soc., 47, 121 (1970).
112. Rawls, H.R. y Van Santen, P.J., Tetrahedron Letters, 1675-8, (1966)
113. Waters, W.A., J. Am. Oil Che. Soc., 48, 427 (1971).
114. Bawn, C.E.H., Discussions Faraday Soc., 14, 181 (1953).
115. Heaton, F.W. y Uri, N., J. Lipid Res., 2, 152 (1961).
116. Sedláček, B.A.J., Die Nahrung, 18, 251 (1974).
117. Ingold, K. U., SIK-Rapport, 240, 11 (1968).
118. Bawn, C.E.H. y Sahrp, J.A., J. Chem. Soc., 1854 (1957).
119. Tappel, A.L.; Boyer, P.A. y Lundberg, W.O., J. Biol. Chem., 199, 167 (1952).

120. Khan, N.A., Pakistan J. Sci. Ind. Res., 7, 12 (1958).
121. Duden, R., Bull. I.I.R. Comm. C1 y C2, Anexo 1977-1; Kalsruhe (1977).
122. Privett, O.S. y Nickell, E.C., Fette Seifen Anstrichm, 61, 842 (1959).
123. Loury, M. Comptes-Rendus Acad. Sci., 253, 2717 (1961).
124. Enser, M. B. "Meat freezing-why and How". Meat Research Institut. Symposium nº 3, Bristol, (1974).
125. Loury, M. y Forney, M. Rev. Franç. Corps Gras., 16, 167 (1969).
126. Kimoto, W.I. y Gaddis, A.M., J. Am. Oil Chem. Soc., 51, 307 (1974).
127. Noble, A.C. y Nawar, W.W., J. Am. Oil Chem. Soc., 48, 800 (1971).
128. Horvat, R.J.; Mcfadden, W.H.; NG, H.; Lee, A.; Fuller, G. y Apple white, T.H., J. Am. Oil Chem. Soc., 46, 273 (1969).
129. Ellis, R.; Gaddis, A.M. y Currie, G.T., J. Food Sci., 31, 191 (1966).
130. Crossley, A.; Heyes, T.D. y Hudson, B.J.F., J. Am. Oil Chem. Soc., 39, 9 (1962).
131. Wexler, H., Chem. Rev., 64, 591 (1964).
132. Brodnitz, M.H., J. Agr. Food Chem., 16, 994 (1968).
133. Thaler, H. y Kleinan, H. J., Fette Seifen. Anstrichm., 71, 261 (1969).
134. Stuckey, B.N. "Handbook of Food Additives". Ed. T.E. Furia. The Chemical Rubber Co. Cleveland. Ohio (1968).
135. Evans, C.D.; Moser, H.A. y List, G.R., J. Am. Oil Chem. Soc., 48, 495 (1971).
136. Hiatt, R.; Mill, T. y Mayo, F.R., J. Org. Chem., 33, 1416 (1968).
137. Costa Novella, E.; Martinez de la Cuesta, P.J. y Rus Martinez, E. Anales de Química, 68, 1165 (1972).
138. Sedláček, B.A.J., Die Nahrung, 18, 259 (1974).

139. Michalski, S.T. y Hammond, E.G., J. Am. Oil Chem. Soc., 49, 563 (1972).
140. Loury, M., Lipids, 7, 671 (1972).
141. Dhale, K.; Hill, E.G. y Holman, R.T., Arch. Biochem. Biophys., 98, 253 (1962).
142. Sinnhuber, R.O. y Yu, T.C., Yukagaku, 26, 259 (1977).
143. Yukami, S., Agr. Biol. Chem., 36, 871 (1972).
144. Bishov, S.J.; Henick, A.S. y Koch, R.B., Food Research, 25, 174 (1960).
145. Einset, E.; Olcott, H.S. y Stansby, M.E., Comm. Fish. Rev., 5A, 85 (1975).
146. Yamashōji, S.; Yoshida, H. y Kajimoto, G., Yukagaku, 26, 433 (1977).
147. Wills, E.D., Biochim. Biophys. Acta, 98, 238 (1965).
148. Kajimoto, G. y Yoshida, H., Yukagaku, 23, 83 (1974).
149. Koch, S.D.; Hyatt, A.A. y Loriekes, D.V., J. Food Sci., 36, 477 (1971).
150. Marcuse, R., J. Am. Oil Chem. Soc., 39, 97 (1962).
151. Marcuse, R. y Frediksson, P.O., J. Am. Oil Chem. Soc., 46, 262 (1969).
152. Karel, M.; Tannebaum, S.R.; Wallace, D.H. y Maloney, H., J. Am. Oil Chem. Soc., 31, 801 (1966).
153. Sliwick, J. y Siechowski, I., J. Riv. Ital. Sost. Grasse, 47, 73 (1970).
154. Mitsuda, H., Mem. Coll. Agr. Kyoto Univ., 92, 1 (1967).
155. Ericksson, C.E.; Olsson, P.A. y Svensson, S.G., J. Am. Oil Chem. Soc., 48, 442 (1971).
156. Carlsson, D.J.; Suprunchuk, T. y Wiles, D.M., J. Am. Oil Chem. Soc., 53, 656 (1976).

157. Castell, C.H. y Bishop, D.M., J. Fish. Res. Bd. Can., 26, 2299 (1969).
158. Liu, H.P., J. Food Sci., 35, 590 (1970).
159. Liu, H.P., J. Food Sci., 35, 593 (1970).
160. Fischer, J. y Deng, J.C., J. Food Sci., 42, 610 (1977).
161. Koizumi, C. y Nonaka, J., Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 41, 1053 (1975).
162. Nakamura, Y. y Nishida, T., J. Lipid Res., 12, 149 (1971).
163. Kendrick, J. y Watts, B.M., Lipids, 4, 454 (1969).
164. Castell, C.H. y Speard, D.M., J. Fish. Res. Bd. Can., 25, 639 (1968).
165. Wills, E.D., Biochem. J., 99, 667 (1966).
166. Nøtveid, O. y Chahine, M.H., J. Am. Oil Chem. Soc., 49, 274 (1972).
167. Márta, F.; Boga, E. y Matók, M., Discuss. Faraday Soc., 46, 173 (1968).
168. Marcuse, R. y Fredriksson, P.O., J. Am. Oil Chem. Soc., 48, 448 (1971).
169. Ingold, K.U., Chem. Rev., 61, 563 (1961).
170. Labuza, T.P. "Water Relations of Food". Ed. por Duckworth, Academic Press, London, New York, San Francisco, (1975).
171. Luckey, T.D. "Handbook of Food Additives". Ed. Furia, T.E., The Chemical Rubber Co. Publish Chio, (1968).
172. FAO/OMS. Primera serie, Programa conjunto FAO/OMS sobre normas alimentarias. Comisión del Codex Alimentarius CAC/FAL 1-1973 FAO y OMS, pág. 5 Roma (1974).
173. Noguchi, S., Doctoral Thesis. Sophia University. Tokio, (1974).
174. Noguchi, S. y Matsumoto, J.J., Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 37 1115 (1971).

175. Noguchi, S. y Matsumoto, J.J., Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 36, 1078 (1970).
176. Tsuchiya, T.; Tsuchiya, Y.; Nonomura, Y. y Matsumoto, J.J., J. Biochem., 77, 853 (1975).
177. Noguchi, S.; Shinoda, E. y Matsumoto, J.J., Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 41, 779 (1975).
178. Noguchi, S.; Oosawa, K. y Matsumoto, J.J., Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 42, 77 (1976).
179. Noguchi, S. y Matsumoto, J.J., Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 41, 329 (1975).
180. Bennett, J.L., "Conference: The Production and Utilization of Mechanically Recovered Fish Flesh (Minced Fish)". Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. Torry Research Station. Aberdeen (1976).
181. Lindsay, R.C., "Principles of Food Science. Part. I. Food Chemistry". Fennema, O.R., Ed. Marcel Dekker Inc. (1976).
182. Scott, G., "Atmospheric Oxidation and Antioxidants". Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York. (1965).
183. Sedláček, B.A.J., Die Nahrung, 19, 219 (1975).
184. Shelton, J.R., J. Appl. Pol. Sci., 2, 345 (1959).
185. Lentz, C.P., J. Nat. Can. Tech. Aliment., 4, 166 (1971).
186. Bigwood, E.J., C.R.C. Critical Reviews in Toxicology, 2, 41 (1973)
187. Aitken, A., T.D. 682. Torry Research Station. Aberdeen, (1976).
188. Amano, K., "Fish as Food, III". Academic Press. New York (1965).
189. Polesello, A., Annal. Inst. Sper. Vol. Technol. Prod. Agric., 6, 241 (1975).
190. Ke, P.J.; Ackman, R.G.; Linke, B.A. y Nash, D.M., J. Food Technol. 12, 37 (1977).
191. Polesello, A. y Nani, R., Annal. Inst. Sper. Vol. Technol. Prod. Agric., 3, 67 (1972).

192. Ke, P.J.; Nash, D.M. y Ackman, R.G., Can. Inst. Food Sci. Technol. J., 9, 135 (1976).
193. Ke, P.J.; Ackman, R.G. y Nash, D.M., Can. Inst. Food. Technol. J., (1976).
194. Babbitt, J.K., Aok Brook Seminar Mechanical Recovery and Utilization of Fish Flesh. Martín, R.E., Ed. Washington (1972).
195. Schmidt-Hebbel, H., Química y Tecnología de los Alimentos. Editorial Salesiana. Santiago de Chile (1966).
196. A.O.A.C. Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemistry. 12th edition, (1975).
197. Hillig, F.; Shelton, L.R.; Longhrey, J.H. y Eisner, J., J. Assoc. Off. Agric. Chem., 41, 763 (1958).
198. García Matamoros, E.; Moreno, J.; Fuster, C. y Moral, A. Revista Del Frío, 12, 79 (1967).
199. Castell, C.H.; Smith, B. y Dyer, W.S., J. Fish. Res. Bd. Can., 31, 383 (1974).
200. Moral, A.; Jiménez Colmenero, F. y Borderías, A.J., XV International Congress of Refrigeration. C2, 81 Venecia, (1979).
201. Ironside, J.I.M. y Love, R.M., J. Sci. Food Agric., 9, 597 (1958).
202. Hardy, R. y Smith, J.G.M., J. Sci. Food Agric., 27, 595 (1976).
203. Bligh, E.D. y Dyer, W.J., Can. J. Bioch. Phys., 37, 911 (1959).
204. UNE. Norma UNE nº 55-023-73. Materias Grasas. Índice de Peróxidos (1973).
205. Maleki, M., Fette Seifen Austrichm., 76, 181 (1974).
206. Zipser, M.W.; Kwon, T.W. y Watt, S.B.M., J. Agric. Food Chem., 12, 105 (1964).
207. Witte, V.C.; Krause, G.F. y Bailey, M.E., J. Food Sci., 35, 582 (1970).
208. Braddock, R.J. y Dugan, Jr., L.R., J. Food Sci., 37, 426 (1972).
209. Bosund, I. y Ganrot, B., J. Food Sci., 34, 13 (1969).

210. Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society. Free Fatty Acids Ca 5a-40. 2<sup>a</sup> Edición. Mehlenbacher, V.C. Ed. (1955).
211. Bastavizi, M.A. y Smirnova, G.A., Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeni Pishchevaya Tekhnologia, 4, 33 (1972).
212. Markina, E.A.; Kuznetsov, D.I.; Lapshin, I.I. y Shevchenko, A.D., Tovarovedenie, 10, 58 (1977).
213. Salmonowicz, J. y Zalewsky, J., Zeszyty Problemowe Postepow Nauk Rolniczych, 136, 221 (1973).
214. Ushkalova, V.N. y Altuf'eva, K.A., Izvestiya Vysskikh Uchebnykh Zavedenii, Pishchevaya Tekhnologiya, 6, 73 (1973).
215. Shono, T. y Toyomizu, M., Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 37, 912 (1971).
216. Shono, T. y Toyomizu, M., Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 39, 411 (1973).
217. Wood, G.; Hintz, L. y Salwin, H., J. Assoc. Off. Anal. Chem., 52 904 (1969).
218. Takama, N.; Zama, K. y Igarashi, H., Bull. Faculty Fish Hokkaido Univ., 22, 290 (1971).
219. Stodolnik, L., Przemysl Spozywczy, 28, 362 (1974).
220. Gibson, T.A. y Worthington, R.E., J. Food Sci., 42, 355 (1977).
221. Mangold, H.K., "Thin Layer Chromatography". E. Stahl. Ed., Springer-Verlag, New York, (1969).
222. Morrison, W.R. y Smith, L.M., J. Lipid Res., 5, 600 (1964).
223. Hofstetter, H.H.; Sen, N. y Holman, R.T., J. Am. Oil Chem. Soc., 42, 537 (1965).
224. Jamieson, G.R. y Raid, E.H., J. Chromatography, 42, 304 (1969).
225. Gedan, P.H.; Subbaram, M.R. y Aggarwal, J.S., Fette Seifen Anstrichmittel, 73, 748 (1971).

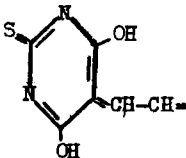
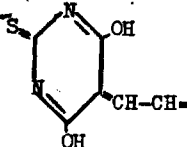


226. Sanchez, A.; Calvo, M.L. y Moral, A., Curso de Ingenieria y Aplicaciones del Frío. Centro Experimental del Frío. Madrid (1972).
227. Jowitt, R., J. Texture Studies, 5, 351 (1974).
228. Borderías, A.J., "Hielos eutecticos en la conservación del pescado". Tesis doctoral. Facultad de Veterinaria. Madrid (1976).
229. International Commission on Microbiological Specifications for Food. Microorganisms in Food 2. Sampling for microbiological analysis: Principles and specific application. University of Toronto Press, Toronto and Buffalo, Canada, (1974).
230. Borderías, J. Comunicación personal, (1979).
231. Nishimoto, J.I. y Love, R.M., Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 40, 1071 (1974).
232. Deng, J.C.; Matthews, R.F. y Watson, C.M., J. Food Sci., 42, 344 (1977).
233. Deng, J.C., J. Food Sci., 43, 337 (1978).
234. Chiznov, G.B. y Rodin, E.M. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Pishchevaya Tekhnologiya, 5, 52 (1968).
235. Cole, B.J. y Keay, J.N., "Conference: The Production and Utilization of Mechanically Recovered Fish Flesh (Minced Fish)". Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. Torry Research Station. Aberdeen (1976).
236. Olley, J.; Farmer, J. y Stephen, E., J. Food Technol., 4, 27 (1969).
237. Addison, R.F.; Ackman, R.G. y Hingley, J., J. Fish. Res. Bd. Can., 25, 2083 (1968).
238. Ackman, R.G. y Eaton, C.A., Can Inst. Food Technol. J., 4, 169 (1971).
239. McGill, A.S.; Hardy, R. y Burt, J.R., J. Sci. Food Agric., 25, 1477 (1974).
240. Meijboom, P.W. y Stroink, J.B.A., J. Am. Oil Chem. Soc., 49, 555 (1972).

- 241. Reinacher, E., Informaciones Fuer Die Fischwirtschaft, 24, 234  
(1977).
- 242. Stodolnik, L., XV International Congress of Refrigeration, C2, 52  
(1979).
- 243. Vian, A., "El Pronostico Económico en Química Industrial". Ed.  
Alhambra, 3<sup>a</sup> Edición. Madrid (1975).

# FE DE ERRATAS

\*\*\*\*\*

<u>Página</u>	<u>Línea</u>	<u>Dice</u>	<u>Debe decir</u>
11	11	Mecanical	Mechanical
15	Pié de la 2ª figura		Fig. 2.2. Relación entre el contenido en humedad y la actividad de agua
42	3	Masquinas	Máquinas
80	Parte inferior derecha de la Fig. 4.10	$\begin{array}{c} \text{-HC-CH-CH-} \\   \\ \text{OOR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{-HC-CH-CH-} \\   \\ \text{OOH} \end{array}$
97	2	autoxidación	autooxidado
100	Fig. 4.25	descomposición	descomposición
102	21	aoitividad	actividad
129	8	frigorífeco	frigorífero
141	Parte inferior de la Fig. 6.2		 $+ 2\text{H}_2\text{O}$
163	25	4.17	4.18
242	11	Bpp	Bbp
244	15	auga	agua

